

**Experimentelle
und strukturelle Untersuchungen
an Halogeniden des Palladiums und Platins**

von
Bernd Michael Holle
aus
Leipzig

1968

**Experimentelle
und strukturelle Untersuchungen
an Halogeniden des Palladiums und Platins**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Bernd Michael Holle

aus

Leipzig

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaft-
lichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

Experimentelle
und strukturelle Untersuchungen
an Halogeniden des Palladiums und Platins

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
am
Eingang des Hörsaals



Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1966 bis Juli 1968 am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Klaus Brodersen
danke ich für seine stetige wissenschaftliche und
menschliche Förderung.

Herrn Dr. Gerhard Thiele
möchte ich für wertvolle Diskussionen und Ratschläge
bei der Bearbeitung des Themas sowie für seine Unter-
stützung bei den Berechnungen an der elektronischen
Rechenanlage herzlich danken.

INHALTSÜBERSICHT

	Seite
Zusammenfassung	7
1. Einleitung	12
2. Zur Polymorphie des Palladium(II)-bromids	16
2.1 Darstellungsmethoden für PdBr_2	16
2.2 Das thermische Verhalten von PdBr_2	17
3. Die Modifikationen des Palladium(II)-jodids	19
3.1 Allgemeine Darstellungsverfahren	19
3.2 Differentialthermoanalyse von PdJ_2	20
3.3 Herstellung von röntgenkristallinem γ - PdJ_2	21
3.4 Hydrothermalsynthese von β - PdJ_2	22
3.5 Gewinnung von α - PdJ_2	25
4. Untersuchungen an Platin(II)-bromid	26
5. Die Polymorphie der Platinjodide	30
5.1 Literaturüberblick	30
5.2 Herstellung kristalliner Platinjodid- Phasen	32
5.2.1 PtJ_2	32
5.2.2 PtJ_3	36
5.2.3 PtJ_4	39
5.3 Thermochemische Untersuchungen	43

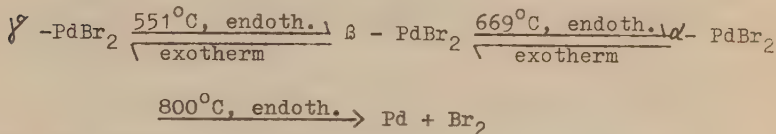
6. Röntgenographische Strukturuntersuchungen	45
6.1 Die Struktur von γ - PdBr_2	45
6.1.1 Elementarzelle und Raumgruppe	45
6.1.2 Bestimmung der Atomlagen	47
6.1.3 Strukturdiskussion	50
6.2 Einkristallaufnahmen von β - PdBr_2	53
6.3 Elementarzellenabmessungen von γ - PdJ_2	54
6.4 Strukturuntersuchungen an Einkristallen eines niederen Platinbromids	56
6.5 Die Kristallstruktur von PtJ_4	57
6.5.1 Elementarzelle und Raumgruppe	57
6.5.2 Bestimmung der Atomlagen	59
6.5.2.1 Patterson-Synthesen	59
6.5.2.2 Verfeinerung der Näherungsstruktur	62
6.5.3 Diskussion der Struktur	64
7. Experimenteller Teil	70
7.1 Darstellung der Präparate	70
7.1.1 PdBr_2	70
7.1.2 PdJ_2	73
7.1.3 PtBr_2	77
7.1.4 PtJ_2	79
7.1.5 PtJ_3	81
7.1.6 PtJ_4	83
7.2 Analysen der Verbindungen	86

7.3 Differentialthermoanalyse	90
7.4 Magnetische Messung	91
7.5 Pyknometrische Dichtebestimmungen	93
7.6 Röntgenographischer Teil	94
7.6.1 Herstellung und Auswertung der Pulveraufnahmen	94
7.6.2 Zusammenstellung der Pulver- diagramme	95
7.6.3 Einkristallaufnahmen	111
7.6.4 Strukturfaktorentabellen	113
7.6.5 Aufstellung der Rechenprogramme	126
8. Literaturverzeichnis	128

Zusammenfassung

Mit Hilfe präparativer, differentialthermoanalytischer und röntgenographischer Methoden wurden die Polymorphieerscheinungen an Halogeniden des Palladiums und Platins untersucht.

Palladium(II)-bromid bildet drei Modifikationen:



$\gamma\text{-PdBr}_2$ kristallisiert monoklin:

$$a = 6,58 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$b = 3,97 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$c = 12,87 \pm 0,03 \text{ \AA};$$

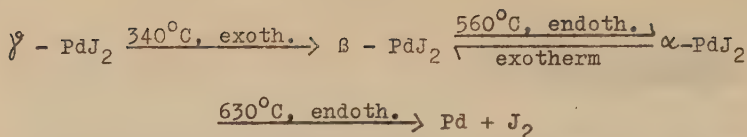
$$\beta = 102,2 \pm 0,1^\circ;$$

$$Z = 4 \text{ Formeleinheiten};$$

$$\text{Raumgruppe } A2/a.$$

Die Struktur enthält dachförmig zueinander gewinkelte, ebene PdBr_4 -Baugruppen, die zu Ketten längs $[100]$ verknüpft sind. Die Palladiumatome sind nahezu unverzerrt ($2 \text{ Pd-Br} = 2,41 \text{ \AA}$ bzw. $2,43 \text{ \AA}$; $\angle \text{Br-Pd-Br} = 86,3$ bzw. $93,7^\circ$) quadratisch von vier Bromatomen umgeben.

Palladium(II)-jodid bildet ebenfalls drei Modifikationen:



Durch Vergleich mit der Pulveraufnahme von $\gamma - \text{PdBr}_2$ konnte für $\gamma - \text{PdJ}_2$ eine monokline Elementarzelle gefunden werden:

$$\begin{aligned} a &= 6,94 \pm 0,03 \text{ \AA;} \\ b &= 4,28 \pm 0,02 \text{ \AA;} \\ c &= 26,46 \pm 0,04 \text{ \AA;} \\ \beta &= 91,0 \pm 0,2^\circ; \\ Z &= 8 \text{ Formeleinheiten.} \end{aligned}$$

Es wird daher ein für beide Verbindungen ähnliches Bauprinzip diskutiert.

Aufgrund der Kenntnisse über die genauen Existenzgebiete der Modifikationen gelang mit Hilfe spezieller präparativer Methoden (Hydrothermalsynthese, chemischer Transport) die Reindarstellung von $\beta - \text{PdJ}_2$ und $\alpha - \text{PdJ}_2$.

Durch direkte Bromierung von Pt bei 920°C und gekoppelten chemischen Transport im Temperaturgefälle $920^\circ\text{C} \longrightarrow 420^\circ\text{C}$ konnte ein niederes Platinbromid in Form von Einkristallnadeln isoliert werden. Die Zusammensetzung ließ sich durch Analysen nicht restlos klären, da unter den Versuchsbedingungen auch metallisches Platin transportiert wurde. Zur endgültigen Klärung der Zusammensetzung wurden an den Kristallen vorläufige röntgenographische Untersuchungen vorgenommen. Die Verbindung kristallisiert rhomboedrisch:

$$a = 13,29 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$\alpha = 115,0 \pm 0,1^\circ.$$

Nach einer Ebenenstatistik der Röntgenreflexe aus Einkristallaufnahmen sind die Auslöschungsgesetze folgender Raumgruppen erfüllt:

$$R\bar{3}-C_{32}^4; R\bar{3}-C_{3i}^2; R\bar{3}2-D_3^7; R\bar{3}m-C_{3v}^5; R\bar{3}2/m-D_{3d}^5.$$

Die ausführliche Strukturbestimmung bleibt einer weiteren Arbeit vorbehalten.

Durch Fällungsreaktionen, direkte Jodierung des Metalls und Hydrothermalsynthesen konnten Platin(II)-jodid, Platin(III)-jodid und Platin(IV)-jodid rein dargestellt werden. Hinweise auf die Existenz eines Platin(I)-jodids ergaben sich nicht.

PtJ_2 bildet mindestens drei Modifikationen. Die Pulveraufnahme der durch Fällung aus K_2PtCl_4 -Lösung mit KJ erhältlichen Modifikation konnte nicht indiziert werden.

Das Pulverdiagramm der durch Umsetzung von K_2PtJ_6 -Lösung mit Pt bei $140^\circ C$ erhältlichen PtJ_2 -Modifikation war rhombisch zu indizieren:

$$a = 6,33 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

$$b = 10,17 \pm 0,03 \text{ \AA};$$

$$c = 3,48 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Es wird auf Isotypie zum α - PdJ_2 geschlossen.

Die durch Jodierung von Pt bei $420^\circ C$ unter 3 at J_2 -Druck darstellbare Hochtemperatur-Modifikation kristallisiert kubisch ($a = 11,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$) und besitzt die Platin(II)-chlorid-Struktur.

Platin(III)-jodid wurde durch Umsetzung von 3 Äquivalenten K_2PtJ_6 mit 1 Äquivalent Pt in wässriger Lösung bei $140^\circ C$ dargestellt. Kristalle der Verbindung konnten durch hydrothermalen Abbau von PtJ_4 bei $200^\circ C$ in verdünnter HJ-Lösung erhalten werden. Eine magnetische Messung ergab Suszeptibilitätswerte in der Größenordnung des Diamagnetismus ($\chi_{mol} = -132 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$). Hinweise auf Polymorphie des Platin(III)-jodids ergaben sich bisher nicht.

Platin(IV)-jodid bildet mindestens zwei Modifikationen. Aus H_2PtCl_6 -Lösungen wurde durch Fällung mit HJ in der Kälte eine metastabile Phase erhalten, die sich durch Erhitzen in eine stabilere Modifikation umlagert. Unter hydrothermalen Bedingungen konnten durch direkte Jodierung von Pt in wässrigen KJ-Lösungen Kristalle von PtJ_4 erhalten werden. Eine röntgenographische Strukturanalyse an Einkristallen ergab:

Raumgruppe: $Pbca-D_{2h}^{15}$;

$a = 12,90 \pm 0,02 \text{ \AA}$;

$b = 15,64 \pm 0,03 \text{ \AA}$;

$c = 6,90 \pm 0,01 \text{ \AA}$;

$Z = 8$ Formeleinheiten;

$\rho_{r\ddot{o}} = 6,71 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_{pyk} = 6,70 \text{ g cm}^{-3}$.

Aus Patterson-Schnitten, Differentialsynthesen und dreidimensionalen Fourier-Analysen wurden mit 456 unabhängigen Reflexen die Atomkoordinaten ermittelt.

Die Struktur zeigt einen Aufbau aus verzerrten PtJ_6 -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten zu längs $[001]$ -ver-

laufenden Ketten verknüpft sind. Entsprechend dem Symbol $^1_{\infty}[\text{PtJ}_2 \text{J}_{4/2}]$ gibt es in jedem Oktaeder zwei isolierte Jodatome, die sich in cis-Stellung befinden. Dadurch kommt eine gewellte Kettenanordnung zustande. Die Jodatome bilden eine verzerrte doppelt hexagonal dichteste Packung ABAC entlang $[100]$. Der kürzeste Jod-Jod-Abstand von 3,43 Å zwischen zwei Atomen benachbarter Oktaeder weist auf stark kovalente Bindungsanteile in der Struktur von PtJ_4 hin.

1. Einleitung

In den letzten Jahren sind mehrere Veröffentlichungen über Dihalogenide des Palladiums und Platins erschienen¹⁻⁵⁾. Charakteristisch für die Kristallstruktur dieser Verbindungen ist die quadratisch planare Umgebung des Metalls durch vier Halogenatome. Jeder Halogenligand muß entsprechend der Stöchiometrie zwei Koordinationsquadranten angehören. Hieraus ergeben sich zahlreiche Anordnungsmöglichkeiten der MeX_4 -Bausteine innerhalb der Kristallgitter. Es wurden bisher sowohl Kettenstrukturen³⁾⁴⁾⁶⁾ als auch Strukturen mit isolierten Baugruppen¹⁾⁵⁾ aufgefunden.

Geringfügige Änderungen in der Anordnung oder im Verknüpfungsprinzip der MeX_4 -Baueinheiten des Gitters sind nach thermodynamischen Berechnungen⁷⁻⁹⁾ nur mit unbedeutenden Energiedifferenzen verbunden. Es ist daher verständlich, daß mehrere Modifikationen der Dihalogenide des Palladiums und Platins existieren. In der Struktur des von WELLS⁶⁾ bereits 1938 untersuchten α - PdCl_2 sind quadratisch planare PdCl_4 -Gruppen über gemeinsame Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft. Nach neueren Untersuchungen bildet Palladium(II)-chlorid mindestens zwei weitere Modifikationen. Die Entwässerung von H_2PdCl_4 im Chlorstrom unterhalb 300°C liefert nach THIELE¹¹⁾ eine PdCl_2 -Phase, die weder mit α - PdCl_2 ⁶⁾ noch mit PtCl_2 ¹⁾ isostrukturell ist.

SCHÄFER und MITARBEITERN⁸⁾ gelang die Darstellung einer

β - Modifikation, die nach Guinier-Aufnahmen dem Strukturtyp des Platin(II)-chlorids angehört und bei 500°C in die von WELLS⁶⁾ untersuchte Hochtemperaturmodifikation übergeht. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ergebnissen differentialthermoanalytischer Messungen¹⁰⁾¹²⁾. Massenspektroskopische Untersuchungen an α - und β -PdCl₂⁸⁾ zeigten, daß nach dem Verdampfen in der Gasphase Pd₆Cl₁₂-Gruppen vorhanden sind. Das Molekül Pd₆Cl₁₂ entspricht der Pt₆Cl₁₂-Baugruppe in der Kristallstruktur des Platin(II)-chlorids¹⁾. Die Bindungsenergie der Pd-Cl-Bindung in der PdCl₂-Kette und im Pd₆Cl₁₂-Cluster ist etwa von der gleichen Größenordnung⁷⁻⁹⁾. SCHÄFER und MITARBEITER⁸⁾ entwickelten eine einfache Modellvorstellung für die Umwandlung der Kette in den Cluster. Das Lösen von einzelnen Metall-Halogen-Bindungen ermöglicht eine Verdrehung der ∞ [PdCl_{4/2}]-Kette und deren Überführung in den Pd₆Cl₁₂-Baustein. Die Bildung dieser Einheit führte in früheren Arbeiten zu der Annahme, daß Metall-Metall-Bindungen innerhalb des Clusters vorliegen¹⁾¹³⁾. Neuere theoretische Überlegungen von KETTLE²⁾ und von SCHÄFER⁸⁾ zeigten jedoch, daß die Pd₆Cl₁₂- und auch die Pt₆Cl₁₂-Baugruppe lediglich durch Halogenbrücken zusammengehalten werden.

In einer vorausgehenden Arbeit von KRUSE¹⁴⁾ wurden drei Modifikationen des Palladium(II)-jodids beschrieben. Während in der α -PdJ₂-Struktur Ketten aus planaren PdJ₄-Gruppen vorliegen, bilden sich in der Struktur des β -PdJ₂ ebene [Pd₂J₂J_{4/2}]-Einheiten aus.

Unter diesen Aspekten erschien eine systematische Suche nach Polymorphieerscheinungen bei weiteren Dihalogeniden der Platinmetalle von großem Interesse.

Einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildeten strukturchemische Untersuchungen an Platinjodiden. Da diese Verbindungen analytisch und röntgenographisch schwierig zu charakterisieren waren, blieb dieses Gebiet bisher weitgehend unbearbeitet. Bei der Darstellung der Jodide erhält man oft Feststoffgemische, deren analytische Zusammensetzung das Vorliegen einer definierten Phase vortäuscht. Infolge der leichten Zersetzlichkeit aller Platinjodide enthalten die dargestellten Proben oft Metallbeimengungen.

In allen diesen Fällen wird eine röntgenographische Identifizierung der Verunreinigungen außerordentlich erschwert, da wegen des hohen Massenschwächungskoeffizienten des Platins die Röntgenstrahlen nur an der Oberfläche der Präparate gebeugt werden. Beispielsweise wurde bei der Reaktion von metallischem Platin mit Jod-Kaliumjodid-Lösung ein Reaktionsprodukt der annähernden Zusammensetzung PtJ_2 erhalten. Weitergehende Untersuchungen zeigten jedoch, daß ein Gemisch von Platin und Platin(IV)-jodid vorgelegen hat, obwohl auf den Pulveraufnahmen keine Reflexe des metallischen Platins auftraten.

Oft sind die sehr unterschiedlichen und teilweise sogar widersprüchlichen Literaturangaben über definierte Platinjodide auf Polymorphieerscheinungen zurückzuführen. Beim Arbeiten unter verschiedenen Bedingungen werden da-

her vielfach unterschiedliche Pulverdiagramme bei gleicher analytischer Zusammensetzung der Reaktionsprodukte erhalten, die nicht ohne Kenntnis der reinen Phasen auszuwerten sind.

Zu einer eindeutigen Charakterisierung der einzelnen Platinhalogenide sind unbedingt Einkristalle erforderlich.

Durch die geringe Flüchtigkeit und thermische Stabilität dieser Verbindungen sind chemische Transportreaktionen¹⁵⁾ nicht immer zur Einkristallzüchtung geeignet. Es erschien daher auch notwendig, nach anderen Methoden zur Herstellung von kristallinen Proben zu suchen.

2. Zur Polymorphie des Palladium(II)-bromids

2.1 Darstellungsmethoden für PdBr₂

Nach Literaturangaben und eigenen Versuchen kann pulverförmiges Palladium(II)-bromid auf mehreren Wegen gewonnen werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Darstellung und Eigenschaften von PdBr₂

Darstellung	Eigenschaften	Literatur
1. Lösen von Pd in HNO ₃ /HBr, Eindampfen bis zur Trockne	kastanienbraunes Pulver, unlöslich in H ₂ O und HNO ₃ , löslich in HBr	16) 18).
2. Kochen von Pd mit Br ₂ /HBr unter Rückfluß, Eindampfen bis zur Trockne	tiefbraunes Pulver, $\rho = 5,38 \text{ gcm}^{-3}$	3).
3. Fällern aus Pd(NO ₃) ₂ -Lösung mit KBr	hellbraunes Pulver, sonst wie unter 1.	--
4. Umsetzung von Pd mit Br ₂ -KBr-Lösung bei 140°C	schwarzbraunes kristallines Pulver, sonst wie unter 1.	--

Eine Strukturbestimmung an Einkristallen des Palladium(II)-bromids, die durch chemischen Transport im Temperaturgefälle 700°C $\longrightarrow$ 620°C hergestellt worden waren, ergab das Vorliegen von dachförmig zueinander ge-

winkelten PdBr_4 -Einheiten, die zu unendlichen Ketten verknüpft sind.³⁾

In Analogie zu den Strukturen von $\alpha - \text{PdCl}_2$ ⁶⁾ und $\alpha - \text{PdJ}_2$ ⁴⁾ kann für das Palladium(II)-bromid zumindest eine weitere Modifikation mit ebener Kettenanordnung erwartet werden. Falls Polymorphie vorliegt, sollten differentialthermoanalytische Untersuchungen darüber Auskunft geben können.

2.2. Das thermische Verhalten von PdBr_2

Abbildung 1 zeigt das vollständige Thermogramm von PdBr_2 -Pulver, das nach Punkt 3 (Tabelle 1, Seite 16) hergestellt wurde.

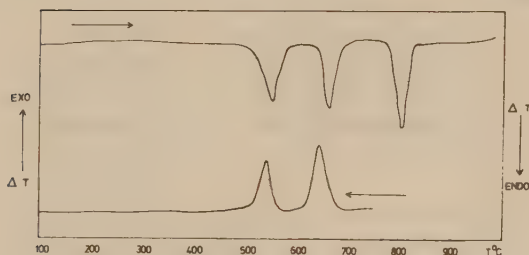


Abb. 1: Thermogramm von Palladium(II)-bromid

Es ist ersichtlich, daß PdBr_2 mindestens drei Modifikationen bildet. Das bei Zimmertemperatur stabile

γ - PdBr_2 wandelt sich oberhalb 550°C endotherm und reversibel in eine β - Modifikation um, die oberhalb 670°C in ebenfalls endothermer und reversibler Reaktion in α - PdBr_2 übergeht. Oberhalb 800°C tritt thermische Zersetzung in die Elemente ein.

γ - PdBr_2 läßt sich durch chemischen Transport im Temperaturgefälle $600^\circ\text{C} \longrightarrow 520^\circ\text{C}$ kristallin erhalten.

Werden die Kristalle längere Zeit auf Temperaturen der angegebenen Existenzbereiche gebracht und dann rasch mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt, so können Kristalle der β - und α - Form erhalten werden. Beim Verreiben wandeln sich diese teilweise ineinander um.

Die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an den Kristallen werden im röntgenographischen Teil der Arbeit besprochen.

3. Die Modifikationen des Palladium(II)-jodids

3.1 Allgemeine Darstellungsverfahren

Von Palladium(II)-jodid sind drei Modifikationen bekannt; es war bisher jedoch nicht gelungen, die α - und β - Modifikation des PdJ_2 unabhängig voneinander rein darzustellen. Die zur Strukturbestimmung notwendigen Einkristalle waren aus dem Modifikationsgemisch durch Auslesen unter dem Mikroskop erhalten worden¹⁴⁾. - Über die Struktur von γ - PdJ_2 lagen bisher aufgrund des amorphen Charakters der Substanz ebenfalls keine Angaben vor.

Tabelle 2: Die Modifikationen des PdJ_2

Formel	Darstellung	Eigenschaften	Struktur	Literatur
γ - PdJ_2	1. Fällung von Pd^{2+} mit J^- aus wässr. Lösung 2. Fällung aus wässr. K_2PdCl_4 -Lös. mit KJ 3. Umsetzung von J_2 mit PdCl_2 -Lösung	schwarzes amorph. Pulver, unlösl. in H_2O , lösl. in NH_3 , konz. HJ und KJ-Lös., diamagnet.	bisher unbekannt	4) 14) 19) 22) 23) 24) 25). 20).
β - PdJ_2	Chem. Transport von β - PdJ_2 im Temperaturgefälle $650^\circ \rightarrow 550^\circ \text{C}$	dünne, tiefrote nadelf. Plättchen mit schwertspitzenart. Enden	monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $\infty [\text{Pd}_2\text{J}_2\text{J}_{4/2}]$ -Baugruppen	5) 14) 22).

Fortsetzung Tabelle 2:

Formel	Darstellung	Eigenschaften	Struktur	Literatur
α -PdJ ₂	wie β -PdJ ₂	lange, tiefro- te längsge- streifte Stäb- chen oder Na- deln	rhombisch, 4) 14). Raumgrup- pe Pnmm, ∞^1 [PdJ _{4/2}]- Ketten	

3.2 Differentialthermoanalyse von PdJ₂

Um einen Anhaltspunkt über die Existenzbereiche der einzelnen PdJ₂ - Modifikationen zu erhalten, wurden differentialthermoanalytische Messungen unter trockenem Stickstoff durchgeführt.

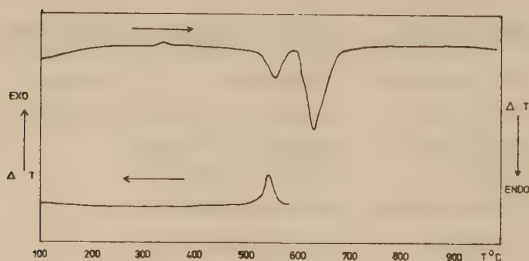


Abb. 2: Thermogramm von γ - Palladium(II)-jodid

Das Thermogramm (Abb. 2) zeigt, daß sich γ - PdJ₂ oberhalb von 340°C exotherm und irreversibel in die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile β - Modifikation umwandelt. Diese wiederum geht bei 560°C endotherm und re-

versibel in α - PdJ_2 über. Bei 630°C wird Palladium(II)-jodid thermisch in die Elemente gespalten.

Damit lagen für die Isolierung der einzelnen Modifikationen Anhaltspunkte vor.

3.3 Herstellung von röntgenkristallinem β - PdJ_2

Das Ziel der folgenden Untersuchungen war die Herstellung einer kristallographisch möglichst geordneten β - PdJ_2 -Phase, um aus röntgenographischen Pulveraufnahmen Strukturhinweise zu erhalten. Wegen des thermodynamisch metastabilen Charakters von β - PdJ_2 erschienen Versuche zur Gewinnung von Einkristallen wenig erfolgversprechend.

Tatsächlich scheiterten auch sämtliche Experimente in dieser Richtung, weil unter hydrothermalen Verhältnissen (siehe unten) oder den Bedingungen des chemischen Transports stets die thermodynamisch stabileren Modifikationen des Palladium(II)-jodids entstehen.

So wurden die Versuche darauf konzentriert, das β - PdJ_2 durch Temperung in geschlossenen Ampullen oder durch Erhitzen unter geeigneten Lösungen wenigstens mikrokristallin zu erhalten.

Die Temperung des β - PdJ_2 -Pulvers in Glasampullen über mehrere Wochen bei Temperaturen um 300°C führt nicht zur Kristallisation. Auf Debye-Scherrer- und Guinier-Aufnahmen sind nur verwaschene, nicht auswertbare Beugungsreflexe zu erkennen.

Hingegen gelingt es, durch Erhitzen unter wässrigen HJ -Lösungen besser kristallisierte Proben zu erhalten. Die

Pulverdiagramme waren für weitergehende Untersuchungen geeignet; die Ergebnisse sind im röntgenographischen Teil der vorliegenden Arbeit zu finden. Durch sehr langsames Eindampfen einer übersättigten H_2PdJ_4 -Lösung, die sich bei der Hochdruck-Hydrothermalsynthese von β - PdJ_2 (siehe unten) bildet, kann γ - PdJ_2 in mikrokristalliner Form dargestellt werden. Das gleiche Produkt entsteht aus einer ammoniakalischen PdJ_2 -Lösung durch Fällen mit einem sehr geringen Überschuß an wässriger Jodwasserstoffsäure. Der Niederschlag wird unter der Flüssigkeit ca. eine Woche bei einer Temperatur von $80-90^\circ\text{C}$ gehalten, wodurch eine Teilchenvergrößerung und bessere kristallographische Ordnung erreicht werden. Es ist dabei eine Mineralisatorwirkung entsprechend dem Gleichgewicht $\text{H}_2\text{PdJ}_4 \rightleftharpoons \text{PdJ}_2 + 2 \text{HJ}$ anzunehmen. Die Löslichkeit von γ - PdJ_2 in konzentrierter Jodwasserstoffsäure (etwa 57 Gew.% HJ) ist beträchtlich und beträgt bei Raumtemperatur 13,9 g/Liter. Im Gegensatz dazu ist β - PdJ_2 unter diesen Bedingungen unlöslich.

3.4 Hydrothermalsynthese von β - PdJ_2

Bei vorhergehenden Untersuchungen¹⁴⁾ wurde β - PdJ_2 durch chemischen Transport nur im Gemisch mit der α - Modifikation erhalten.

Dieses Ergebnis wird durch das Thermogramm von Palladium(II)-jodid (Abb. 2, Seite 20) erklärt. PdJ_2 wird im geschlossenen System nennenswert erst ab 600°C transportiert¹⁴⁾. In diesem Temperaturbereich ist aber nur

α - PdJ_2 thermodynamisch stabil, das bei schneller Abkühlung nur teilweise in die bei Raumtemperatur stabile β - Form übergeht. Dadurch wird stets ein Modifikationsgemisch erhalten.

Reines β - PdJ_2 kann auch nicht durch Temperung von γ - PdJ_2 hergestellt werden, da die Umwandlung zu langsam erfolgt. Es ist daher notwendig, zur Gewinnung der thermodynamisch stabilen Tieftemperaturmodifikation des Palladium(II)-jodids einen anderen Weg einzuschlagen.

Um zu kristallinen Proben zu gelangen, haben sich ganz allgemein chemische Gleichgewichtsreaktionen, die über zwei oder mehrere Phasen verlaufen, als nützlich erwiesen¹⁵⁾²⁶⁾. Beispiele dafür sind chemische Transportreaktionen¹⁵⁾ und Hydrothermalsynthesen²⁷⁻²⁹⁾.

Wie schon oben ausgeführt, läßt sich γ - PdJ_2 nicht chemisch transportieren, da bei den erforderlichen niedrigen Temperaturen keine flüchtige Zwischenverbindung existiert, die den Stofftransport bewirkt. Hingegen erweist sich die Hydrothermalsynthese in der Edelmetallchemie als eine neue und äußerst wertvolle Methode zur Herstellung definiert zusammengesetzter kristalliner Phasen. Aus geeigneten Lösungen, die Mineralisatorwirkung haben, lassen sich unter schonenden Bedingungen Halogenide der Platinmetalle in kristalliner Form erhalten. Dadurch wird erst eine röntgenographische Strukturbestimmung dieser Verbindungen möglich. Oft ist es von Vorteil, die Hydrothermalsynthesen nicht isotherm, sondern im natürlichen oder künstlichen Temperaturgefälle eines vertikal aufgestellten Röhrenofens durchzuführen.

Die Darstellung von β - PdJ_2 gelingt unter hydrothermalen Verhältnissen auf zwei Wegen:

In einer Quarzampulle läßt sich γ - PdJ_2 mit wässriger Jodwasserstoffsäure bei Temperaturen von 200 - 300°C im Autoklaven in β - PdJ_2 überführen, das nach einer Reaktionszeit von einigen Tagen in Form eines silbergrauen mikrokristallinen Pulvers als Bodenkörper in der Ampulle vorliegt. Die überstehende saure Lösung liefert nach vorsichtigem Abdampfen der Flüssigkeit γ - PdJ_2 als feinkristallinen Rückstand. Unter hydrothermalen Bedingungen tritt also eine Übersättigung der Lösung an thermodynamisch stabilerer Phase ein, die sich daher langsam abscheidet. Weiterer Bodenkörper wird durch Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes nach und nach in die β - Form des Palladium(II)-jodids umgewandelt. Die Konzentration der HJ-Lösung kann in weiten Grenzen (0,1 - 57 Gew.% HJ) variiert werden. Sie beeinflusst lediglich die relativen Ausbeuten an beiden Modifikationen.

Ein zweites Verfahren ermöglicht es, auch metallisches Palladium direkt in β - PdJ_2 überzuführen. Unter den Bedingungen einer Niederdruck-Hydrothermalsynthese (siehe experimenteller Teil) wird Palladiumpulver in einer Glasampulle mit einer wässrigen J_2/KJ -Lösung bei 140°C umgesetzt. Nach ca. acht Tagen hat sich am Boden des Gefäßes ein Kristallregulus gebildet, der sich nach Analysen, Guinier-Aufnahmen und mikroskopischen Untersuchungen¹⁴⁾ als β - PdJ_2 erweist. Unter den Versuchsbedingungen liegen die Gleichgewichte $\text{PdJ}_2 + 2 \text{ KJ} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{PdJ}_4$ und $\text{K}_2\text{PdJ}_4 + \text{J}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{PdJ}_6$ vor,

die im Gegensatz zur später beschriebenen Hydrothermalsynthese von PdBr_2 weitgehend auf der linken Seite liegen. So ist verständlich, daß experimentell und röntgenographisch kein K_2PdJ_4 oder K_2PdJ_6 aufgefunden wird.

3.5 Gewinnung von α - PdJ_2

Nach differentialthermoanalytischen Messungen ist α - PdJ_2 im Temperaturbereich nur zwischen 560° und 630°C stabil. Deshalb wurde α - PdJ_2 in einer Quarzampulle im Temperaturgefälle $620^\circ\text{C} \longrightarrow 580^\circ\text{C}$ chemisch transportiert und danach rasch mit flüssiger Luft abgeschreckt. In der 580°C -Zone hatten sich lange Kristallnadeln gebildet, die durch Analysen, Guinier-Aufnahmen und mikroskopische Untersuchungen¹⁴⁾ als α - PdJ_2 identifiziert werden konnten. Die indizierte Pulveraufnahme findet sich im experimentellen Teil der Arbeit. - Der Übergang der Hochtemperaturmodifikation in die bei Raumtemperatur stabile Tieftemperaturmodifikation des Palladium(II)-jodids läßt sich schon durch intensives Zerreiben der Kristallnadeln von α - PdJ_2 vollziehen. Anschließend Guinier-Aufnahmen zeigen fast ausschließlich die charakteristischen Reflexe des β - Palladium(II)-jodids.

Nach diesen Ergebnissen erschien es zweckmäßig, die Untersuchungen auf Platin(II)-halogenide auszudehnen, da wegen der d^8 -Elektronenkonfiguration des Metalls auch hier Polymorphieerscheinungen zu erwarten sind.

4. Untersuchungen am Platin(II)-bromid

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, erstmals Einkristalle von PtBr_2 für eine röntgenographische Strukturanalyse herzustellen. Tabelle 3 gibt zunächst eine Übersicht über Literaturangaben, die sich auf die Darstellung und Eigenschaften von Platin(II)-bromid beziehen.

Tabelle 3: Darstellung und Eigenschaften von PtBr_2

Darstellung	Eigenschaften	Struktur	Literatur
1. Thermischer Abbau von $\text{H}_2\text{PtBr}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei 280°C	grünbraunes bis schwarzes Pulver, im Br_2 -Strom zw. 405°C u. 410°C sta-	hexagonal, $a = 13,85 \text{ \AA}$, $c = 9,23 \text{ \AA}$, $\text{Pt}_6\text{Br}_{12}^-$	11)
2. Erhitzen von PtBr_3 im Br_2 -Strom auf $405-410^\circ\text{C}$	$\text{bil}, \rho = 6,65 \text{ gcm}^{-3}$ unlösl. in H_2O , lösl. in HBr u. KBr -Lösung	Baugruppen	
3. Umsetzung von Pt mit Br_2 bei 400°C im geschlossenen System			

Eigene Untersuchungen ergaben, daß die durch Abbau von Hexabromoplatinwasserstoffsäure erhältlichen Präparate von PtBr_2 zwar einheitlich zusammengesetzt waren, aber durchweg metallisches Platin enthielten. Nach THIELE¹¹⁾

läßt sich das Pulverdiagramm von Platin(II)-bromid hexagonal indizieren und aus dem Intensitätsverlauf der Reflexe die PtCl_2 -Struktur¹⁾ wahrscheinlich machen. Diese Angaben konnten hier bestätigt werden.

Weiterhin wurde versucht, das Platin unter den Bedingungen einer Niederdruck-Hydrothermalsynthese mit einer Br_2/KBr -Lösung zur Umsetzung zu bringen. Dabei ergab sich, daß Platin im Gegensatz zu Palladium unter diesen Verhältnissen nur sehr schwierig mit Brom reagiert, während die später zu besprechende Reaktion mit Jod sehr leicht eintritt. Erst bei einem extremen Überschuß an Br_2 und KBr setzte sich metallisches Platin oberhalb von 100°C sehr langsam zu K_2PtBr_6 um. Die Bildung eines Platinbromids wurde in keinem Fall beobachtet.

Einkristallnadeln eines niederen Platinbromids konnten durch eine Koppelung von chemischer Reaktion und Transport¹⁵⁾ hergestellt werden. Nach Beobachtungen von WÖHLER und MÜLLER³⁷⁾ sowie nach DTA-Untersuchungen von BATZANOV und RUTSCHKIN³⁹⁾ zersetzt sich PtBr_2 in einer Brom-Atmosphäre oberhalb von ca. 400°C in die Elemente. Andererseits existiert nach eigenen Experimenten im Temperaturbereich unterhalb von 400°C keine genügend flüchtige Zwischenverbindung, die einen chemischen Transport ermöglicht. Daher wurde versucht, metallisches Platin mit einem Bromüberschuß in einem großen Temperaturgefälle umzusetzen. In einer Quarzampulle befand sich auf einer Seite Platinschwamm, der in einer Bromatmosphäre auf 920°C erhitzt wurde. Nach ca. zwei Wochen hatte sich

am kälteren Ampullenende bei einer Temperatur von etwa 420°C ein dichter Überzug von grünschwarzen Nadeln gebildet. Die Kristalle waren in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich; als pyknometrische Dichte wurde $\rho_{\text{PK}} = 7,15 \text{ g cm}^{-3}$ ermittelt. Die Analyse gestaltete sich schwierig, da einerseits nur geringe Stoffmengen vorlagen und zum anderen unter den Versuchsbedingungen auch metallisches Platin transportiert wurde. Dieses setzte sich in kristalliner Form vor dem Reaktionsprodukt in heißeren Ampullenzonen ab. Auf sorgfältige Ausheizung des Quarzgefäßes und gute Trocknung des verwendeten Broms war besonders zu achten, da sonst die Gefahr bestand, daß sich basische Bromide als Überzug auf den Kristallnadeln bildeten.

Aufgrund der Analyse hat die Verbindung die angenäherte Bruttozusammensetzung $\text{Pt}_6\text{Br}_{10}$. Es konnte aber noch nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß Platinbeimengungen dieses Ergebnis vortäuschten.

Die Strukturuntersuchungen an den Kristallen des niederen Platinbromids werden im röntgenographischen Teil der Arbeit besprochen.

In der Abbildung 3 werden mit Hilfe von Strichdiagrammen die Pulveraufnahmen des kristallinen Platinbromids und des pulverförmigen PtBr_2 gegenübergestellt.

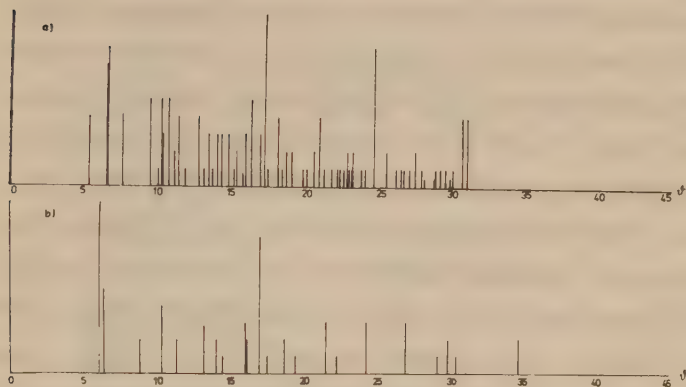


Abb. 3: Strichdiagramme der Guinier-Aufnahmen von
Platinbromiden

a) kristallines niederes Platinbromid

b) pulverförmiges PtBr_2

Die Aufnahmen unterscheiden sich deutlich voneinander. Das wesentlich linienreichere Diagramm des kristallinen Platinbromids zeigt Interferenzen bei niedrigeren Glanzwinkeln. Es muß also eine größere Elementarzelle als in der Struktur des pulverförmigen PtBr_2 vorliegen.

5. Die Polymorphie der Platinjodide

5.1 Literaturüberblick

Das Gebiet der Platinjodide verdient eine besonders gründliche Neubearbeitung, da diese Verbindungen bisher nur als amorphe Pulver gewonnen werden konnten. Einziges Reinheitskriterium war die analytische Zusammensetzung. Dabei blieb es natürlich ungeklärt, ob die dargestellten Substanzen in Wirklichkeit Feststoffgemische waren und z. B. Metallbeimengungen enthielten. Die oft sehr unterschiedliche Charakterisierung ein und derselben Verbindung durch verschiedene Autoren konnte durch Polymorphieerscheinungen hervorgerufen werden. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die bisher beschriebenen Jodide des Platins.

Tabelle 4: Die Jodide des Platins

Formel	Darstellung	Eigenschaften	Struktur	Literatur
<u>PtJ₂</u>	1. Fällung aus K ₂ PtCl ₄ ⁻ Lös. mit KJ	schwarzes luft- beständ. Pulver, $\rho = 6,4 \text{ g cm}^{-3}$, unlös. in H ₂ O,	unbekannt	37) 38) 40-42).
	2. Umsetz. von PtCl ₂ mit KJ-Lös. oder wässr. HJ	lös. in konz. HJ und KJ-Lös.		43-45).

Fortsetzung Tabelle 4:

Formel	Darstellung	Eigenschaften	Struktur	Literatur
<u>PtJ₃</u>	1. Reaktion von Pt mit J₂ im Druckrohr bei 400°C und 40 at 2. Therm. Abbau von PtJ₄ im gesättigten J₂-Dampf (40 at) bei 400°C 3. Fällung aus H₂PtCl₆-Lös. mit KJ in der Kälte	graphitähnl. Pulver, $\rho = 7,41 \text{ gcm}^{-3}$, lösli. in J₂/H₂O und KJ-Lösung, unlösli. in H₂O	unbekannt	37) 38). 37). 40) 41). 46).
<u>PtJ₄</u>	1. Umsetz. von Pt mit J₂ im Druckrohr bei 240°-300°C 2. Lös. von Pt in J₂/HJ-Lös.; in H₂O, spaltet Eindampfen u. Erhitzen des Rückstandes auf 180°C 3. Fällung aus H₂PtCl₆-Lös. mit HJ oder NaJ bei 50°C	schwarzes amorph. Pulver, $\rho = 6,06 \text{ gcm}^{-3}$, lösli. in HJ und KJ-Lös., unlös. in H₂O, spaltet schon bei Raumtemp. J₂ ab	unbekannt	37) 38) 40) 41). 31). 44) 47).

5.2 Herstellung kristalliner Platinjodid-Phasen

5.2.1 PtJ₂

Alle Versuche, PtJ₂ in Analogie zu PtBr₂ im extremen Temperaturgefälle chemisch zu transportieren, blieben erfolglos. Das kältere Ampullenende mußte auf einer Temperatur unterhalb von 400°C gehalten werden, um eine thermische Zersetzung der transportierten Verbindung zu verhindern. Dabei kam es zu einer Kondensation von flüsigem Jod in diesem Ampullenteil, wodurch ein Kristallwachstum unterbunden wurde. Außerdem ist es schwierig, mit einem Röhrenofen entlang einer Quarzampulle von 10 - 15 cm Länge ein Temperaturgefälle 1000° → 300°C aufrechtzuerhalten. Wurde die Temperatur am heißen Ampullenende erheblich gesenkt, so war kein Transportepekt zu beobachten.

Durch Fällung aus einer wässrigen K₂PtCl₄-Lösung mit einem sehr geringen Überschuß an KJ wird PtJ₂ in Form eines schwarzen amorphen Pulvers erhalten³⁷⁾. Nach 5-tägigem Stehen unter der Lösung bei 80°C konnte das Produkt insoweit kristallin gewonnen werden, daß es nach Aufarbeitung eine brauchbare Guinier-Aufnahme lieferte (Abb. 4a, Seite 34). Eine Indizierung gelang allerdings nicht. Durch Analysen wurde die Zusammensetzung PtJ₂ bestätigt; als pyknometrische Dichte ergab sich $\rho_{pyk} = 6,49 \text{ gcm}^{-3}$. Wird Platin(II)-jodid längere Zeit mit konzentrierter KJ-Lösung in der Hitze behandelt, so tritt eine teil-

weise Disproportionierung in metallisches Platin und K_2PtJ_6 ein^{43) 44)}. Auf diesem Weg sind daher keine Kristalle der Verbindung darstellbar. Daher wurde versucht, PtJ_2 direkt aus den Elementen herzustellen. Zu diesem Zweck war eine "gezielte" Jodierung des Platins nötig, um die Bildung höherer Jodide zu vermeiden. Die Umsetzung des Metalls mit der berechneten Menge Jod in wässrigen KJ-Lösungen war nicht anwendbar, da sie überwiegend zu PtJ_4 führt.

Es gelang aber, in Umkehrung der Disproportionierungsreaktion von PtJ_2 in Pt und PtJ_4 , Platinschwamm mit wässriger K_2PtJ_6 -Lösung umzusetzen. Bei einer Temperatur von ca. $140^\circ C$ war die Reaktion in einer geschlossenen Ampulle nach etwa einer Woche abgelaufen. Am Boden des Glasgefäßes hatte sich ein schwarzes, feinteiliges Pulver abgesetzt; die überstehende Lösung zeigte nicht mehr die tiefviolette Farbe des $(PtJ_6)^{2-}$ -Anions. Das Produkt lieferte nach der Aufarbeitung eine sehr scharfe und überraschend linienarme Guinier-Aufnahme, die sich rhombisch indizieren ließ (Abb. 4 b, Seite 34).

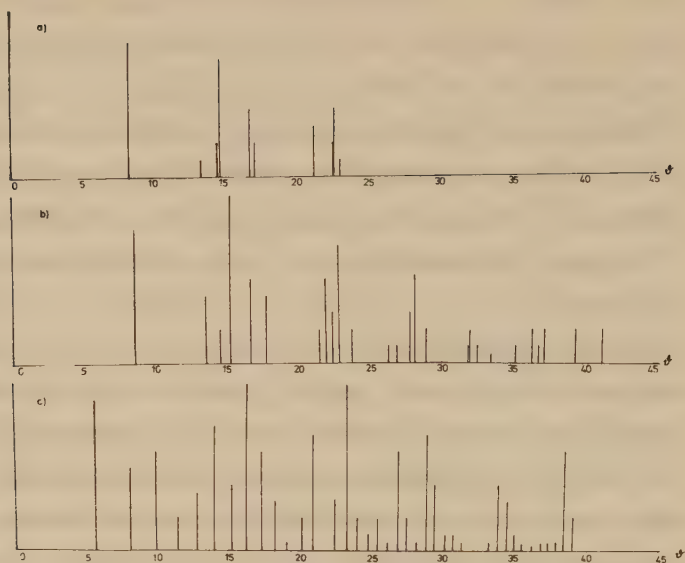


Abb. 4: Strichdiagramme der Guinier-Aufnahmen von PtJ_2 , dargestellt

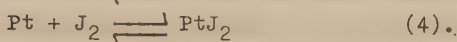
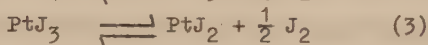
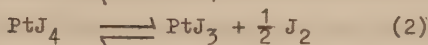
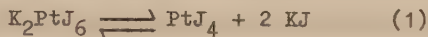
a) durch Fällung aus K_2PtCl_4 -Lösung mit KJ bei 80°C ,

b) durch Umsetzung von K_2PtJ_6 -Lösung mit Pt bei 140°C ,

c) durch Jodierung von Pt bei 420°C .

Das Strichdiagramm (Abb. 4 b) weist keine Ähnlichkeit mit der Aufnahme des oben beschriebenen Platin(II)-jodids (Abb. 4 a) auf. Daher konnte die Existenz einer zweiten Modifikation von PtJ_2 nachgewiesen werden.

In der wässrigen Reaktionslösung waren unter den angegebenen Bedingungen mehrere Teilreaktionen zu diskutieren:



Einheitlich zusammengesetzte Produkte entstanden nur beim Arbeiten in sehr verdünnten K_2PtJ_6 -Lösungen (Konzentration $\leq 0,003$ molar). Bei höheren Konzentrationen an K_2PtJ_6 wurde das Platin nicht mehr vollständig entsprechend Reaktion (4) jodiert. Die Umsetzung blieb vielmehr teilweise bei den Schritten (1) und (2) stehen, so daß auf Guinier-Aufnahmen solcher Reaktionsprodukte neben den charakteristischen Reflexen von PtJ_2 (Abb. 4 b, Seite 34) noch Beugungslinien von metallischem Platin sowie von PtJ_3 und PtJ_4 zu erkennen waren.

Die sehr geringen Ausbeuten und die Verunreinigungen, die durch Röntgenaufnahmen nicht mehr erfaßt werden, bereiteten Schwierigkeiten bei der Analyse der zweiten PtJ_2 -Modifikation. Die Metallbestimmungen lieferten wahrscheinlich wegen geringer Platinbeimengungen zu hohe Werte. Es gelang jedoch, Platin(II)-chlorid durch Behandlung mit einer verdünnten KJ-Lösung bei 140°C im geschlossenen System in ein Gemisch beider PtJ_2 -Modifikationen überzuführen, das röntgenographisch identifiziert werden konnte. Außerdem wurde die Zusammensetzung PtJ_2 durch die Indizierung der Guinier-Aufnahme und vor allem durch die Stöchiometrie der Bildungsreaktion, die sich im folgen-

den auch auf PtJ_3 übertragen ließ, sehr wahrscheinlich gemacht. Die Ebenenstatistik der Reflexe aus Pulveraufnahmen und die Elementarzellenabmessungen lassen eine gewisse Ähnlichkeit mit der Struktur von α - PdJ_2 erkennen.

Durch direkte Jodierung von Pt bei 420°C im geschlossenen System konnte eine dritte PtJ_2 -Modifikation dargestellt werden (Abb. 4 c, Seite 34). Nach einer Reaktionszeit von drei Wochen wurde die Ampulle rasch abgekühlt und geöffnet. Das erhaltene schwarze Pulver lieferte eine Guinier-Aufnahme, die sich kubisch indizieren ließ. Die Zusammensetzung PtJ_2 folgt aus der röntgenographischen Strukturanalyse⁵⁷⁾.

ARGUE und BANEWICZ⁴⁰⁾ stellten PtJ_2 durch langsamen thermischen Abbau von PtJ_3 bei 270°C her. Das von den Autoren veröffentlichte Pulverdiagramm ist nicht identisch mit einer der hier beschriebenen Röntgenaufnahmen (Abb. 4, Seite 34). Nach eigenen Untersuchungen enthält das Reaktionsprodukt der Autoren neben den PtJ_2 -Modifikationen und metallischem Platin noch höhere Platinjodide.

5.2.2 PtJ_3

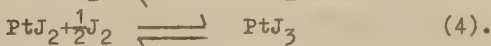
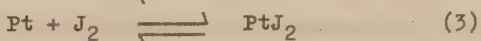
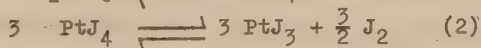
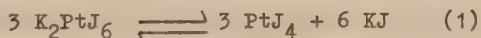
Die Existenz eines Platin(III)-jodids erschien bisher nicht gesichert, da die in der Literatur beschriebenen Proben³⁷⁾³⁸⁾⁴⁰⁾⁴⁶⁾ auch Gemische von Platin(IV)-jodid mit Platin(II)-jodid bzw. metallischem Platin sein konnten.

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, PtJ_2 und auch PtJ_4 (siehe folgender Abschnitt) rein darzustellen und durch

Röntgenaufnahmen eindeutig zu charakterisieren. Damit bot sich die Möglichkeit, durch Vergleich röntgenographischer Pulverdiagramme in Verbindung mit Analysen zu entscheiden, ob es sich bei einer dargestellten Substanz um ein Gemisch von PtJ_4 mit PtJ_2 bzw. Pt oder tatsächlich um die Verbindung PtJ_3 handelte.

Platin(III)-jodid soll nach Angaben von KANE⁴⁶⁾ sowie ARGUE und BANEWICZ⁴⁰⁾ durch Fällung aus kalten H_2PtCl_6 -Lösungen mit wässriger Kaliumjodid-Lösung zu erhalten sein. Nach eigenen Untersuchungen entsteht bei dieser Umsetzung ausschließlich PtJ_4 . Das von ARGUE und BANEWICZ⁴⁰⁾ veröffentlichte Pulverdiagramm von PtJ_3 enthält überwiegend Reflexe von PtJ_4 und PtJ_2 .

Analog zur Darstellung von PtJ_2 gelang es, bei der Umsetzung einer wässrigen Lösung von 3 Molen K_2PtJ_6 mit 1 Grammatom Pt in einer geschlossenen Glasampulle bei 140°C reines PtJ_3 zu erhalten (Synproportionierung). Die Reaktion ist wieder als eine schrittweise Jodierung des metallischen Platins durch PtJ_4 aufzufassen, das dabei zu PtJ_3 abgebaut wird:



Wie bei der entsprechenden Gewinnung von PtJ_2 mußte auch hier in verdünnten K_2PtJ_6 -Lösungen (Konzentration $\leq 0,03 \text{ m}$) gearbeitet werden. Bei höheren Konzentrationen an K_2PtJ_6

und damit an KJ wird das $(PtJ_6)^{2-}$ -Ion stabilisiert und die Umsetzung erfolgt nur unvollständig. Die Substanzen enthielten dann neben PtJ_3 noch geringe Mengen an PtJ_2 und PtJ_4 .

Die Guinier-Aufnahme von PtJ_3 (Abb. 5) war frei von Reflexen des metallischen Platins und hatte keine Ähnlichkeit mit den Diagrammen von PtJ_2 (Abb. 4, Seite 34) und PtJ_4 (siehe nächster Abschnitt).

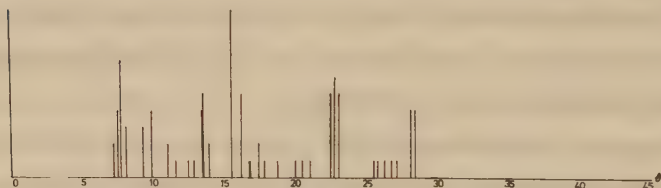


Abb. 5: Strichdiagramm der Guinier-Aufnahme von PtJ_3

Durch Analysen des schwarzen Pulvers konnte die Zusammensetzung PtJ_3 bestätigt werden; die pyknometrische Dichte betrug $\rho_{pyk} = 7,40 \text{ gcm}^{-3}$. Magnetische Messungen ergaben für die Verbindung einen Diamagnetismus von $\chi_{mol} = -132 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Platin(III)-jodid mit der Oxydationsstufe (+ III) des Platins ist von besonderem theoretischen Interesse. Die diamagnetische Verbindung könnte in Analogie zu Palladium(III)-fluorid⁴⁸⁾ als $Pt^{2+}Pt^{4+}J_6$ zu formulieren sein.

In diesem Falle ist für Pt^{2+} eine quadratische, für Pt^{4+} aber eine oktaedrische Koordination zu erwarten, d. h., die Platinatome müssen kristallographisch ungleichwertig sein. Zur Klärung dieses Sachverhalts werden Einkristalle für eine röntgenographische Strukturanalyse benötigt.

Es gelang tatsächlich, kristallines Platin(III)-jodid durch Abbau von Platin(IV)-jodid unter hydrothermalen Verhältnissen herzustellen. Dazu wurde in einer Quarzampulle PtJ_4 -Pulver neben einer verdünnten wässrigen HJ-Lösung (ca. 1 Gew. % HJ) in einem Autoklaven auf ca. 200°C erhitzt; das Druckgefäß war im natürlichen Temperaturgefälle eines Röhrenofens vertikal angeordnet. Nach Beendigung des 1-wöchigen Versuchs fand sich am Ampullenboden ein Regulus von schwarzen, kompakten säulenförmigen Kristallen, deren Guinier-Aufnahme mit dem Röntgendiagramm von PtJ_3 (Abb. 5, Seite 38) identisch war. Damit konnte erstmals eine binäre Platin(III)-verbindung in kristalliner Form isoliert werden. Die Strukturbestimmung muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Hinweise auf Polymorphie des Platin(III)-jodids haben sich bisher nicht ergeben.

5.2.3 PtJ_4

Pulverförmiges Platin(IV)-jodid kann nach TOPSOE⁴⁴⁾ und PIGEON⁴⁷⁾ durch Fällung aus heißer H_2PtCl_6 -Lösung mit wässriger HJ hergestellt werden. Dagegen soll nach KANE⁴⁶⁾ und nach ARGUE und BANEWICZ⁴⁰⁾ aus kalter H_2PtCl_6 -Lösung

mit KJ Platin(III)-jodid gefällt werden.

Die Nacharbeitung dieser Versuche ergab, daß bei Verwendung von reiner Hexachloroplatinwasserstoffsäure als Ausgangssubstanz für die Reaktion stets Platin(IV)-jodid entsteht. Allerdings wurden in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Fällungsmittel unterschiedliche Modifikationen der Substanz erhalten.

Durch Zugabe von verdünnten HJ- oder NaJ-Lösungen zu wässriger H_2PtCl_6 -Lösung in der Kälte entsteht PtJ_4 in Form eines schwarzen Pulvers. Die pyknometrische Dichte beträgt $\rho_{\text{PK}} = 6,06 \text{ gcm}^{-3}$. Auf der Guinier-Aufnahme sind nur wenige, teilweise diffuse Reflexe zu erkennen (Abb. 6 a, Seite 41). Durch mehrtägiges Erhitzen unter der Lösung auf 60°C oder auch durch sehr langsames Eindampfen einer wässrigen H_2PtJ_6 -Lösung bei $50^\circ - 60^\circ\text{C}$ entsteht eine weitere PtJ_4 -Modifikation, die eine sehr li-
nienreiche Guinier-Aufnahme ergibt (Abb. 6 b, Seite 41).

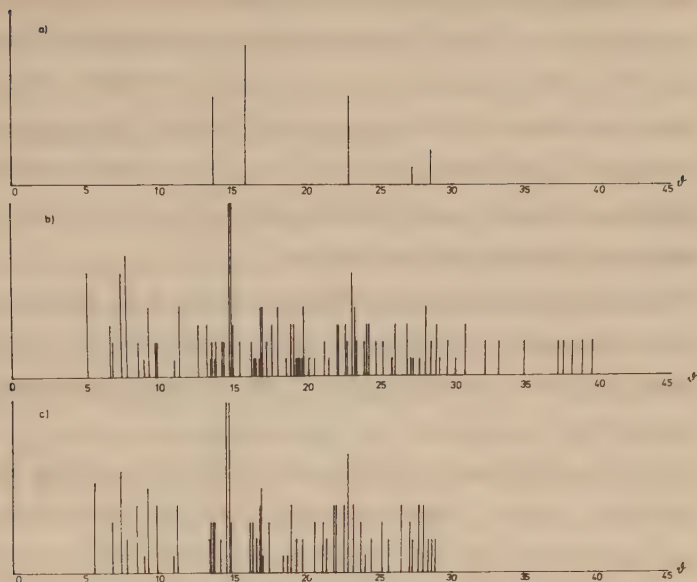


Abb. 6: Strichdiagramme der Guinier-Aufnahmen von PtJ_4 ,
dargestellt

- a) durch Fällung aus kalter H_2PtCl_6 -Lösung mit HJ,
- b) durch Eindampfen von H_2PtJ_6 -Lösung bei 60°C ,
- c) durch Hydrothermalsynthese bei 140°C .

Auch durch direkte Jodierung von metallischem Platin mit einem Jod-Überschuß im Druckrohr bei 240°C ³⁷⁾ ist diese PtJ_4 -Modifikation zu erhalten.

Wird PtJ_4 aus H_2PtCl_6 -Lösungen nicht mit HJ oder NaJ, sondern mit KJ gefällt, so entsteht schon in der Kälte

das Gemisch der beiden beschriebenen Modifikationen. Diese wandeln sich durch längeres Erhitzen unter der Lösung auf $50^{\circ} - 60^{\circ}\text{C}$ wieder in die zuletzt beschriebene PtJ_4 -Phase um. Durch Jodierung des metallischen Platins mit wässriger J_2/KJ -Lösung bei 140°C in einer abgeschmolzenen Glasampulle konnten PtJ_4 -Einkristalle in Form kleiner schwarzer Nadeln erhalten werden.

Die Guinier-Aufnahme der Kristalle (Abb. 6 c, Seite 41) ist nicht ganz identisch mit dem in Abbildung 6 b gezeichneten Diagramm. Dies könnte auf eine weitere Modifikation hindeuten.

Da die Analysen der Kristallnadeln unterschiedliche Werte lieferten, konnte vermutet werden, daß der Kristallregulus Einschlüsse von Pt enthielt, das neben PtJ_4 mit einem hohen Massenschwächungskoeffizienten auf Guinier-Diagrammen nicht nachzuweisen war. Der Regulus aus PtJ_4 und Pt wurde deshalb im geschlossenen System mit einer konzentrierten KJ -Lösung behandelt. Hierbei geht PtJ_4 als K_2PtJ_6 in Lösung, und das zurückbleibende Platin konnte quantitativ bestimmt werden. Bei räumlich getrennter Anordnung des Metalls von der J_2/KJ -Lösung in einem Fritteneinsatz entstand in der Glasampulle unter ähnlichen Bedingungen wie oben analysenreines PtJ_4 , das die gleiche Guinier-Aufnahme wie der Kristallregulus lieferte.

Hiermit konnte die Zusammensetzung PtJ_4 für die Einkristallnadeln endgültig gesichert werden. Die pyknometrische Dichte betrug $\rho_{\text{pyk}} = 6,70 \text{ gcm}^{-3}$. Die ausführliche

Strukturbestimmung von PtJ_4 wird im röntgenographischen Teil der Arbeit beschrieben.

5.3 Thermochemische Untersuchungen

Die aus den experimentellen Ergebnissen gewonnenen Kenntnisse über Platinjodide konnten durch differentialthermoanalytische Messungen vertieft werden. Als Ausgangssubstanz für die Untersuchungen diente PtJ_4 , das durch Fällung aus wässriger H_2PtCl_6 -Lösung mit HJ in der Kälte gewonnen wurde (Strichdiagramm Abb. 6 a, Seite 41).

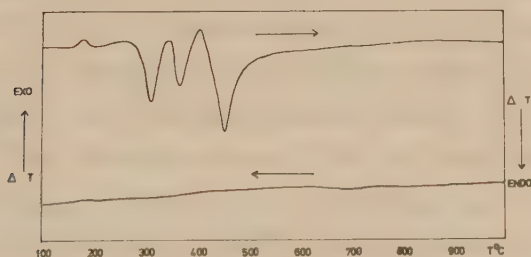


Abb. 7: Thermogramm von PtJ_4 , gewonnen durch Fällung aus wässriger H_2PtCl_6 -Lösung mit HJ in der Kälte

Das in Abbildung 7 gezeichnete Thermogramm zeigt bei ca. 180°C einen exothermen Effekt, entsprechend dem Übergang der Ausgangssubstanz in die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile PtJ_4 -Modifikation. Diese geht bei ca.

310°C endotherm in PtJ_3 über. Ein weiterer endothermer Effekt bei ca. 370°C ist nach Guinier-Aufnahmen (Abb. 4 c, Seite 34) auf die Bildung einer kubischen PtJ_2 -Modifikation zurückzuführen. Bei ca. 460°C tritt in stark endothermer Reaktion Zersetzung in die Elemente ein. Alle beobachteten Effekte waren irreversibel.

Eine gegenseitige thermische Umwandlung der Modifikationen des Platin(II)-jodids (Strichdiagramme Abb. 4, Seite 34) gelang nicht. Alle Phasen zersetzten sich ohne vorherige Umwandlung bei ca. 460°C in die Elemente.

6. Röntgenographische Strukturuntersuchungen

6.1 Die Struktur von γ - PdBr₂

6.1.1 Elementarzelle und Raumgruppe

Aus den auf Seite 17 besprochenen differentialthermoanalytischen Untersuchungen folgte, daß Palladium(II)-bromid polymorph ist. Die röntgenographischen Strukturuntersuchungen erstreckten sich zunächst auf die Tieftemperaturmodifikation (γ - PdBr₂), die durch chemischen Transport im Temperaturgefälle 600° $\longrightarrow$ 520°C und anschließende langsame Abkühlung in Form von gelbbraunen Einkristallnadeln bzw. dünnen Plättchen erhalten wurde.

Einkristallaufnahmen zeigten, daß die Nadeln von γ - PdBr₂ mit den Kristallen identisch waren, die von GAEDCKE²²⁾ zur Strukturbestimmung des Palladium(II)-bromids herangezogen worden waren. Eine eindeutige Klassifizierung der PdBr₂-Modifikationen durch Pulveraufnahmen gelang nicht, da sich die Kristalle beim Verreiben strukturell veränderten. Nach GAEDCKE²²⁾ liegen im Kristallgitter des Palladium(II)-bromids Ketten aus dachförmig zueinander gewinkelten, verzerrten PdBr₄-Koordinationsquadraten vor. Da in den Strukturen von α - PdCl₂⁶⁾ und α - PdJ₂⁴⁾¹⁴⁾ nahezu unverzerrte quadratische Baugruppen auftreten und außerdem die bisherige Strukturbestimmung nur auf den Projektionen (100) und (010) mit insgesamt 92 Reflexen basierte, erschien eine Neuunter-

suchung der Kristallstruktur von β - PdBr_2 notwendig.

Die monokline Elementarzelle des Palladium(II)-bromids besitzt nach GAEDCKE²²⁾ die Abmessungen

$$a = 6,59 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$b = 3,96 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$c = 25,22 \pm 0,03 \text{ \AA},$$

$$\beta = 92,70^\circ.$$

Unter Annahme eines Zellinhalts von 8 Formeleinheiten beträgt die Röntgengichte $\rho_o'' = 5,28 \text{ gcm}^{-3}$. Aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen folgt die Ebenenstatistik für das Auftreten der Reflexe:

$$hkl: h + l = 2n;$$

$$h0l: h = 2n \text{ und } l = 2n;$$

$$0k0: k = 2n;$$

$$00l: l = 4n.$$

Die aus der ersten Auslöschungsbedingung hervorgehende B-Zentrierung des Gitters besagt bei monokliner Symmetrie, daß eine kleinere Elementarzelle existieren muß. Durch eine geeignete Transformation mit Hilfe der Matrix

	x_{alt}	y_{alt}	z_{alt}
h_{neu}	1	0	0
k_{neu}	0	1	0
l_{neu}	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$

ergab sich die neue Zelle, die aus praktischen Gründen A-zentriert aufgestellt wurde. Nach einer Ausgleichsrechnung folgten aus Guinier-Aufnahmen die Gitterkonstanten.

Die verkleinerte, vier Formeleinheiten enthaltende Elementarzelle des Palladium(II)-bromids besitzt die Abmessungen

$$a = 6,58 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$b = 3,97 \pm 0,01 \text{ \AA},$$

$$c = 12,87 \pm 0,03 \text{ \AA},$$

$$\beta = 102,2 \pm 0,1^\circ.$$

Die gesetzmäßigen Auslöschungen auf Einkristallaufnahmen führen jetzt zu folgender Ebenenstatistik für das Auftreten der Reflexe:

$$hkl: k + l = 2n;$$

$$h0l: h = 2n.$$

Im monoklinen System sind diese Bedingungen für die höchstsymmetrische Raumgruppe $A2/a$ notwendig. Die weitere Strukturbestimmung zeigt, daß sich das Kristallgitter des Palladium(II)-bromids in dieser Raumgruppe beschreiben läßt.

6.1.2 Bestimmung der Atomlagen

Für die eigentliche Strukturanalyse wurden die Intensitäten der folgenden Reflexzonen von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen herangezogen:

$$(0kl), (1kl), (2kl);$$

$$(h0l), (h1l), (h2l);$$

$$(hko).$$

Die relativen Intensitäten der Reflexe ließen sich durch vergleichende visuelle Abschätzung von unterschiedlich

belichteten Aufnahmen ermitteln.

Nach GAEDCKE²²⁾ wird in der Struktur des Palladium(II)-bromids mit der Raumgruppe $P2_1/c-C_{2h}^5$ die allgemeine Punkt-lage (4 e) von Palladium doppelt und von Brom vierfach besetzt:

Tabelle 5: Parameter der Palladium- und Bromatome in
(4 e) von $P2_1/c$ nach GAEDCKE

	x	y	z
Palladium (I)	0,375	0,250	0,125
Palladium (II)	0,875	0,250	0,125
Brom (I)	0,110	0,088	0,0575
Brom (II)	0,610	0,088	0,5575
Brom (III)	0,140	0,088	0,1925
Brom (IV)	0,640	0,088	0,6925

Orientierende Strukturfaktorenberechnungen für höhere Schichtlinien von Weissenberg- und Precession-Aufnahmen und eine allgemeine Intensitätsrechnung für die Reflex-zonen (h0l) und (h1l) aus Precession-Aufnahmen führten zu dem Ergebnis, daß die z-Parameter des Palladiums und Broms (Tabelle 5) fehlerhaft sein mußten. Eine Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem Intensitätsverlauf war jedoch unter Zugrundelegung der von GAEDCKE beschriebenen Elementarzelle durch die Transformation

$$z \longrightarrow \bar{z}$$

zu erreichen. Damit ergaben sich mit Hilfe der Transformationsmatrix (Seite 46) für die oben beschriebene reduzierte Zelle des Palladium(II)-bromids die Atomkoordinaten:

$$x_{\text{neu}} = x_{\text{alt}} + z_{\text{alt}};$$

$$y_{\text{neu}} = y_{\text{alt}};$$

$$z_{\text{neu}} = 2 z_{\text{alt}};$$

($x_{\text{alt}}, y_{\text{alt}}, z_{\text{alt}}$ = Parameter der Atome in der Elementarzelle nach GAEDCKE).

Nach einer Translation des Gitters um $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 4 & 4 \end{bmatrix}$ wurden die angenäherten Atomkoordinaten des Palladium(II)-bromids in der Raumgruppe A2/a erhalten. Diese konnten durch abwechselnde Folgen von Differentialsynthesen⁴⁹⁾, Strukturfaktorenberechnungen und Fourier-Analysen schrittweise verfeinert werden. Die endgültigen Atomparameter sind in Tabelle 6 zu finden.

Tabelle 6: Parameter der Palladium- und Bromatome in der Raumgruppe A2/a

	Punktlage	x	y	z
Palladium	(4a)	0	0	0
Brom	(8f)	0,1974	0,338	0,3683

Die Zuverlässigkeitsfaktoren R (siehe Seite 62) der Strukturfaktorenberechnungen sind in Tabelle 7, Seite 50 zusammengestellt; die weiteren Ergebnisse der Berechnungen sind

im experimentellen Teil der Arbeit zu finden.

Tabelle 7: Zuverlässigkeitsfaktoren für einzelne
Reflexebenen des Palladium(II)-bromids

Ebene	Zahl der Reflexe	davon beob.	R-Wert
Ok1	36	33	0,073
1k1	42	36	0,106
2k1	55	55	0,089
h01	50	42	0,098
h11	92	85	0,118
h21	81	76	0,140
hk0	13	11	0,064

6.1.3 Strukturdiskussion

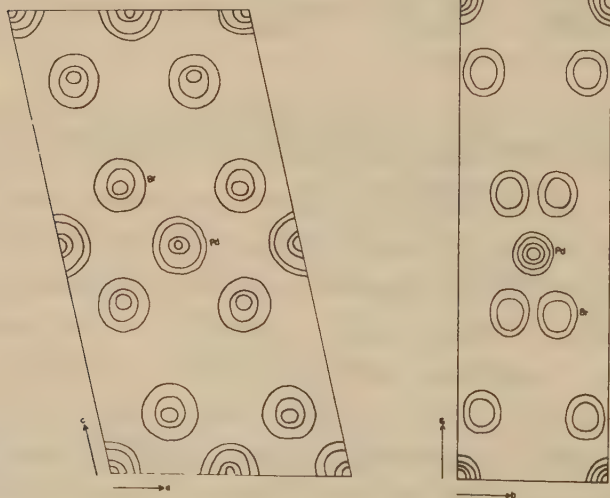


Abb. 8 links: Elektronendichteprojektion auf (010)

Abb. 9 rechts: Elektronendichteprojektion auf (100)

Die Fourier-Projektionen in den Abbildungen 8 und 9, Seite 50, sind sehr gut aufgelöst. Die berechneten Atomlagen werden durch die Positionen optimaler Elektronendichte bestätigt.

In Abbildung 10 ist die Projektion der reduzierten Elementarzelle von γ -PdBr₂ auf die a-c-Ebene wiedergegeben. Die Umrisse der größeren Zelle nach GAEDCKE sind eingezeichnet.

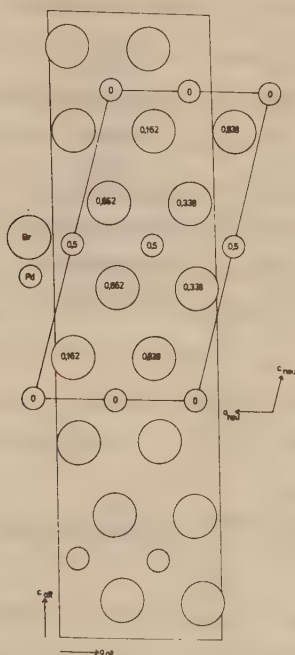


Abb. 10: Projektion der reduzierten Elementarzelle von γ -PdBr₂ auf die a-c-Ebene

Tabelle 8 enthält die wichtigsten Atomabstände; die Bindungswinkel können dem in Abbildung 11 gezeichneten Ausschnitt aus der Kettenstruktur entnommen werden.

Tabelle 8: Wichtigste Atomabstände in der Struktur von γ - Palladium(II)-bromid

Bezugsatom	Nachbaratome	Lage zueinander	Abstand ($\text{\AA}$)
Pd	2 Pd	Kette	3,29
	2 Pd	Nachbarkette	3,97
	2 Br	Kette	2,41
	2 Br	Kette	2,43
	4 Br	Nachbarkette	4,06
Br	1 Br	Kette	3,31
	2 Br	Kette	3,53
	1 Br	Nachbarkette	3,63
	2 Br	Nachbarkette	3,82
	2 Br	Nachbarkette	3,97
	2 Br	Nachbarkette	4,25

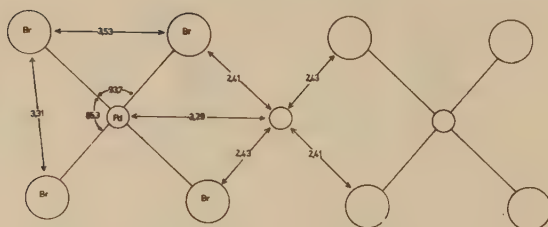


Abb. 11: Ausschnitt der Projektion der Elementarzelle auf die a-c-Ebene mit Atomabständen und Bindungswinkeln

Das wichtigste Ergebnis der erneuten Strukturuntersuchung an γ -PdBr₂ ist, daß die Koordinationsquadrate bei weitem nicht so stark verzerrt sind (2Pd-Br = 2,41 Å bzw. 2,43 Å) wie von GAEDCKE²²⁾ angegeben (2Pd-Br = 2,34 Å bzw. 2,57 Å). Auffällig ist die dachförmige Anordnung der PdBr₄-Einheiten innerhalb der Ketten in einem Winkel von 137,3°, die eine bessere Raumerfüllung als bei Strukturen mit ungewinkelten Ketten (z. B. α -PdCl₂⁶⁾) ermöglicht. Während die Koordinationsquadrate des Palladiums in den Strukturen von α -⁴⁾ und β -PdJ₂⁵⁾¹⁴⁾ durch zwei weitere Halogenatome zu stark tetragonal verzerrten Oktaedern ergänzt werden, treten im Kristallgitter von α -PdCl₂ und γ -PdBr₂ keine zusätzlichen Liganden auf. Vier Bromatome befinden sich bei einem Pd-Br-Abstand von 4,06 Å außerhalb der Bindungssphäre des Metalls. Der Pd-Pd-Abstand innerhalb der Ketten ist mit 3,29 Å deutlich kürzer als in den nicht gewinkelten Ketten von α -PdCl₂ (3,34 Å). Er ist jedoch noch viel zu groß, um eine Beteiligung von Metall-Metall-Bindungen am Aufbau der Struktur anzunehmen.

6.2 Untersuchungen an β -PdBr₂

Kristalle der β -Modifikation des Palladium(II)-bromids lassen sich durch Erhitzen von kristallinem γ -PdBr₂ auf Temperaturen oberhalb 550°C und anschließendes Abschrecken mit flüssiger Luft darstellen.

Aus Einkristallaufnahmen wurden innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen Elementarzellenabmessungen wie für γ - PdBr_2 gefunden. Eine Verfeinerung der Gitterkonstanten über Pulveraufnahmen gelang nicht, da beim Verreiben der Substanz die Struktur nicht erhalten bleibt.

Als charakteristische Veränderung gegenüber γ - PdBr_2 traten auf Weissenberg-Aufnahmen der Projektionen (1kl) und (3kl) von β - PdBr_2 zusätzliche Reflexe auf, die nicht mehr der Bedingung $k + l = 2n$ (A-Zentrierung) genügten.

Es muß jedoch erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden, ob nicht etwa nach der extremen thermischen Belastung eine Veränderung (z. B. Zwillingsbildung) der Kristalle eingetreten ist. Hierdurch kann eine bestimmte Symmetrie vorgetäuscht werden, da zu erwarten ist, daß die prinzipielle Atomanordnung weitgehend erhalten bleibt.

6.3 Elementarzellenabmessungen von γ - PdJ_2

Anordnung und Intensitätsverlauf der ersten Reflexe im Pulverdiagramm von γ - PdJ_2 zeigen Ähnlichkeiten mit der Linienverteilung in der Pulveraufnahme von γ - PdBr_2 (Abb. 12, Seite 55).

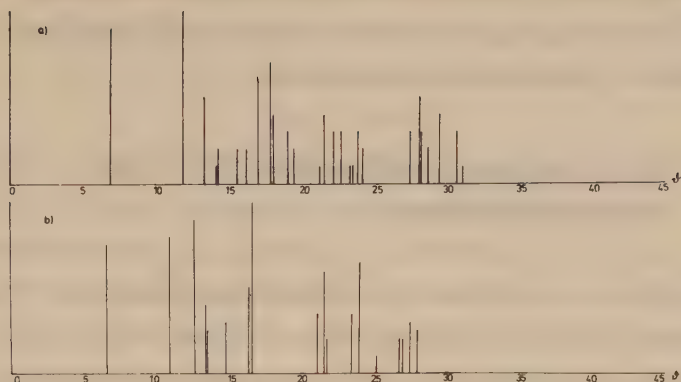


Abb. 12: Strichdiagramme der Guinier-Aufnahmen von PdBr_2 (a) und $\text{J} - \text{PdJ}_2$ (b)

Eine monokline Indizierung der Reflexe führte nach einer Ausgleichsrechnung zu folgenden Gitterkonstanten

$$a = 6,94 \pm 0,03 \text{ \AA},$$

$$b = 4,28 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$c = 26,46 \pm 0,04 \text{ \AA},$$

$$\beta = 91,0 \pm 0,20^\circ.$$

Ein Vergleich mit den Gitterkonstanten von $\text{J} - \text{PdBr}_2$ nach GAEDCKE²²⁾ (Seite 46) läßt die Aufweitung der Zelle durch den größeren Radius des Jodid-Ions erkennen. Die Elementarzelle ist im Gegensatz zu $\text{J} - \text{PdBr}_2$ nicht zentriert und kann daher nicht wie dort reduziert werden. In Verbindung mit dem ähnlichen Intensitätsverlauf einiger Reflexe in beiden Pulveraufnahmen kann angenommen werden, daß in den Kristallgittern von $\text{J} - \text{PdJ}_2$

und γ - PdBr_2 vergleichbare Bauprinzipien vorliegen. Eine vollständige Strukturbestimmung von γ - PdJ_2 war mangels Einkristallen nicht möglich.

6.4 Strukturuntersuchungen an Einkristallen eines niederen Platinbromids

Platin(II)-bromid kann durch thermischen Abbau von H_2PtBr_6 bei 270°C erhalten werden³⁷⁾. Das Produkt liefert ein Pulverdiagramm, das weitgehende Ähnlichkeit mit der Aufnahme von PtCl_2 erkennen läßt und rhomboedrisch zu indizieren ist. Daher kann nach THIELE¹¹⁾ Isotypie zum Platin(II)-chlorid angenommen werden.

Durch chemischen Transport in einer geschlossenen Quarzampulle im Temperaturgefälle $920^\circ\text{C} \longrightarrow 420^\circ\text{C}$ konnte ein niederes Platinbromid in Form von Kristallnadeln gewonnen werden. Die genaue Zusammensetzung ließ sich durch Analysen nicht ermitteln (siehe Seite 28). Daher wurden die Kristalle zu einer vorläufigen röntgenographischen Untersuchung herangezogen.

Zur Festlegung der Elementarzelle dienten Drehkristallaufnahmen um die Nadelachse der Kristalle und Weissenberg-Aufnahmen der nullten und ersten Schichtlinie in Verbindung mit Guinier-Diagrammen. Die Verbindung kristallisiert rhomboedrisch mit den Gitterkonstanten

$$a = 13,29 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 115,0 \pm 0,1^\circ.$$

Bei hexagonaler Aufstellung der Elementarzelle ergaben sich die Abmessungen

$$a = 22,42 \pm 0,03 \text{ \AA},$$

$$c = 9,06 \pm 0,02 \text{ \AA};$$

dabei ist $[00 \cdot 1]$ die Nadelachse des Kristalls.

Für die pyknometrische Dichte des kristallinen Platinbromids wurde $\rho_{\text{pyk}} = 7,15 \text{ gcm}^{-3}$ gefunden.

Durch die Rhomboederbedingung

$$-h + k + l = 3n$$

sind die Auslöschungsgesetze folgender Raumgruppen erfüllt:

$$R\bar{3}-C_3^4; R\bar{3}-C_{3i}^2; R32-D_3^7; R3m-C_{3v}^5; R\bar{3}2/m-D_{3d}^5.$$

Die weitere Strukturbestimmung ist im Gange⁵⁵⁾.

6.5 Die Kristallstruktur von PtJ₄

6.5.1 Elementarzelle und Raumgruppe

Die durch Umsetzung von Pt-Schwamm mit einer wässrigen J₂/KJ-Lösung bei 140°C dargestellten Kristalle von PtJ₄ boten die Möglichkeit einer röntgenographischen Strukturanalyse.

PtJ₄ kristallisiert in schwarzen metallisch glänzenden kompakten Kristallen, deren Flächen eine auffallende Ängsstreifung zeigen. Bei mechanischer Beanspruchung tritt leichter Zerfall in eine Vielzahl kleiner flacher Nadeln von etwa 0,03 mm Länge und 0,005 mm Durchmesser ein, die wegen ihrer Größe und wegen starker Aufwachsungs-

gen für eine Strukturbestimmung nicht geeignet waren. Deshalb wurde für die röntgenographischen Untersuchungen ein kompakter pyramidenförmiger Einkristall mit etwa 0,07 mm Kantenlänge herangezogen. Wegen der beträchtlichen Abweichungen von der kugelförmigen Idealgestalt war in Verbindung mit den hohen Massenschwächungskoeffizienten des Platins und Jods mit erheblichen Absorptionsfehlern bei den Röntgenaufnahmen zu rechnen.

Platin(IV)-jodid kristallisiert rhombisch. Die Abmessungen der Elementarzelle konnten durch Ausgleichsrechnung aus Guinier-Aufnahmen ermittelt werden:

$$a = 12,90 \pm 0,02 \text{ \AA},$$

$$b = 15,64 \pm 0,03 \text{ \AA},$$

$$c = 6,90 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Bei den Kristallnadeln ist $[001]$ die Nadelachse.

Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten PtJ_4 ,

Röntgendichte ($\rho_{\text{rö}} = 6,71 \text{ gcm}^{-3}$) und pyknometrische

Dichte ($\rho_{\text{pyk}} = 6,70 \text{ gcm}^{-3}$) stimmten gut überein.

Eine Ebenenstatistik aus Einkristallaufnahmen ergab:

(Ok1): nur mit $k = 2n$ vorhanden,

(h01): nur mit $l = 2n$ vorhanden,

(hk0): nur mit $h = 2n$ vorhanden.

Diese Auslöschungen sind für die höchstsymmetrische Raumgruppe $\text{Pbca} - D_{2h}^{15}$ notwendig.

6.5.2. Bestimmung der Atomlagen

6.5.2.1 Patterson-Synthesen

Für die weitere Strukturbestimmung wurden Weissenberg-Aufnahmen der Projektionen (0kl), (1kl), (2kl), (3kl) und Precession-Aufnahmen der Projektionen (h0l) und (hk0) herangezogen. Die Bestimmung der Reflexintensitäten geschah durch vergleichende visuelle Abschätzung von unterschiedlich belichteten Aufnahmen. Eine Absorptionskorrektur muß einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Um die Vektoren $[uvw]$ zwischen den Atomen mit den Lagen (xyz) zu erhalten, wurden Patterson-Projektionen auf (001), (100) und (010) (Abb. 13) und eine erweiterte Pattersonprojektion der ersten Schichtlinie auf (100) angefertigt.

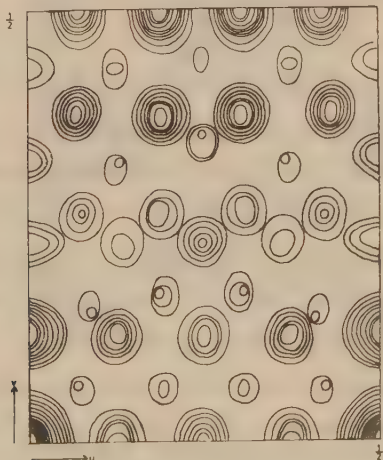


Abb. 13 a: Patterson-Projektion auf (001)

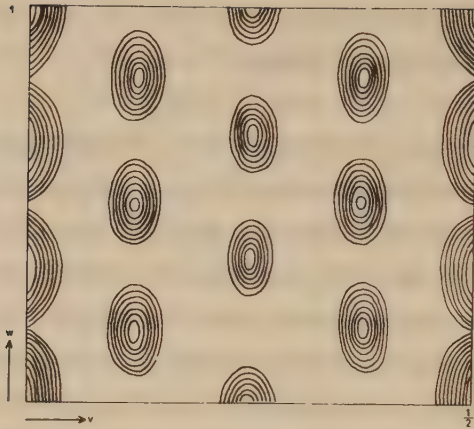


Abb. 13 b: Patterson-Projektion auf (100)

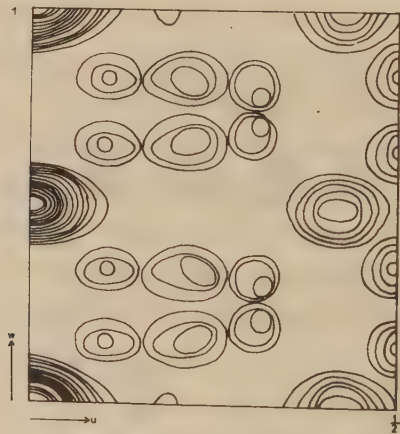


Abb. 13 c: Patterson-Projektion auf (010)

Die Auflösung der Projektionen war zufriedenstellend. Leider fallen in jeder Patterson-Projektion sehr viele Vektoren übereinander, wodurch ihre Zuordnung erschwert wird. Deshalb erschien es notwendig, auch Patterson-Schnitte zu berechnen. Es wurden vor allem Harker-Schnitte $[uv0]$ und $[uv\frac{1}{2}]$ ausgewertet. Außerdem war es nützlich, auch alle Schnitte $[uv\frac{n}{16}]$ ($n = 1$ bis 7) heranzuziehen, da hier eine besondere Vektorenhäufung auftrat. Durch den hohen $F_{(000)}$ -Wert zeigten alle Patterson-Synthesen einen beträchtlichen Streuuntergrund, in welchem Maxima von geringerem Gewicht verlorengehen konnten. Außerdem traten durch Intensitätsverfälschungen infolge Absorption teilweise starke Abbrucheffekte auf.

Die Elementarzelle des Platin(IV)-jodids enthält 8 Platinatome und 32 Jodatome. Die Strukturmodelle wurden unter der Voraussetzung entwickelt, daß in der Raumgruppe $Pbca-D_{2h}^{15}$ die allgemeine achtzählige Punktlage (8 c):

$$\pm (xyz); (\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}); (\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z); (\frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z)$$

von Platin einfach und von Jod vierfach besetzt wird.

Die Lage der Patterson-Maxima in der Projektion auf (100) und die pseudohexagonale Anordnung der Röntgenreflexe in der Ebene (0kl) erlaubten bereits gewisse Rückschlüsse auf die Kristallstruktur. Aus den Patterson-Schnitten folgte, daß in der PtJ_4 -Struktur Ketten von über gemeinsame Kanten verknüpften Koordinationsoktaedern vorliegen mußten. Wegen der hohen Patterson-Symmetrie waren zahlreiche Modelle mit unterschiedlicher gegenseitiger Kettenanordnung möglich. Als Kriterium für die Brauchbar-

keit eines Modells dienten Strukturfaktorenberechnungen mit anschließender Verfeinerung der Koordinaten. Unter diesen Gesichtspunkten konnte schließlich ein Strukturmodell ausgewählt und die vorläufigen Atomparameter den [uvw] - Koordinaten der Vektoren zugeordnet werden.

Tabelle 9: Vorläufige Atomkoordinaten von PtJ_4 in (8 c) der Raumgruppe Pbc_a - D_{2h}¹⁵

Atom	x	y	z
Platin	0,34	0,19	0,91
Jod I	0,22	0,20	0,59
Jod II	0,46	0,19	0,25
Jod III	0,46	0,43	0,25
Jod IV	0,22	0,43	0,56

6.5.2.2 Verfeinerung der Näherungsstruktur

Eine Verfeinerung der oben erarbeiteten Strukturvorschläge wurde durch eine abwechselnde Folge von Strukturfaktorberechnungen, Fourier-Synthesen und Differentialsynthesen⁴⁹⁾ versucht. Als Maß hierfür diente der Zuverlässigkeitswert R, der sich nach der Formel

$$R = \frac{\sum |F_{\text{beob.}}(hkl)| - \sum |F_{\text{berech.}}(hkl)|}{\sum |F_{\text{berech.}}(hkl)|}$$

berechnete.

Wegen der großen Zahl von fünf stark streuenden Atomen in der asymmetrischen Zelleinheit war eine Verfeinerung durch Differentialsynthesen problematisch und lieferte nicht die

gewünschten Resultate. Hingegen ließ sich die Näherungsstruktur durch eine dreidimensionale Fourier-Synthese mit Hilfe eines speziellen Rechenprogramms zur direkten Bestimmung von Elektronendichten an Punkten P_{xyz} der Elementarzelle für die Raumgruppe Pbca - D_{2h}^{15} schrittweise verfeinern. Die endgültigen Atomkoordinaten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Parameter der Platin- und Jodatome in (8 c)
von Pbca - D_{2h}^{15}

Atom	x	y	z
Platin	0,3427	0,1885	0,9050
Jod I	0,2231	0,1916	0,5842
Jod II	0,4585	0,1863	0,2185
Jod III	0,4585	0,4305	0,2465
Jod IV	0,2231	0,4325	0,5594

Die Atomlagen wurden durch die R-Werte von Strukturfaktorberechnungen für 456 unabhängige Reflexe unterstützt. Einzelne größere Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten F-Werten waren auf Intensitätsverfälschungen infolge Absorption zurückzuführen. Auch die schwach negativen Werte des Koeffizienten B_n im Overall-Temperaturfaktor $\exp(-B_n \sin^2 \theta / \lambda^2)$ einzelner Schichtlinien ließen sich auf diese Weise erklären.

Tabelle 11: Zuverlässigkeitsfaktoren für einzelne
Reflexebenen des Platin(IV)-Jodids

Ebene	Zahl der Reflexe	davon beob.	R-Wert
0kl	58	48	0,129
1kl	105	82	0,212
2kl	125	102	0,166
3kl	107	75	0,101
hk0	64	52	0,036
h0l	34	32	0,044

6.5.3 Diskussion der Struktur

Abb. 14, Seite 65, zeigt die Elektronendichte-Projektionen längs der drei Raumrichtungen. Die Atomkoordinaten werden auch durch die Positionen maximaler Elektronendichte in dreidimensionalen Fourier-Synthesen bestätigt.

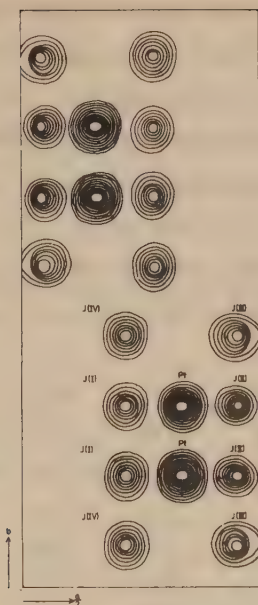


Abb. 14 a: Fourier-Projektion
auf (001)

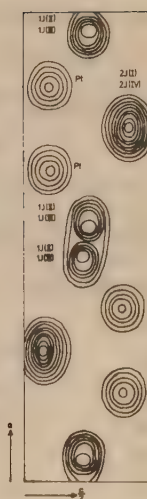


Abb. 14 b: Fourier-Projek-
tion auf (010)

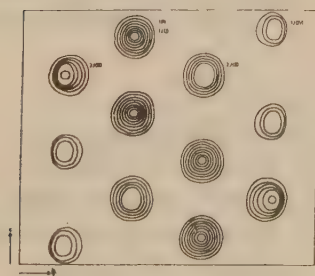


Abb. 14 c: Fourier-Projektion auf (100)

Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel gehen aus Tabelle 12 hervor.

Tabelle 12: Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel in der Struktur von PtJ_4

Atom 1	Atom 2	Abstand in Å	Atom 1	Atom 2	Abstand in Å
innerhalb der Oktaeder:					
Pt	Pt	3,95	J(I)	J(I)	3,90
Pt	J(III)	2,62	J(I)	J(II)	3,95
Pt	J(II)	2,63	J(II)	J(II)	3,98
Pt	J(IV)	2,66	zwischen den Oktaedern:		
Pt	J(I)	2,70			
Pt	J(I)	2,72	J(III)	J(IV)	3,43
Pt	J(II)	2,78	J(I)	J(II)	4,00
J(I)	J(II)	3,70	J(III)	J(IV)	4,01
J(I)	J(II)	3,70	J(I)	J(III)	4,08
J(III)	J(IV)	3,72	J(IV)	J(IV)	4,10
J(II)	J(III)	3,73	J(I)	J(IV)	4,12
J(II)	J(IV)	3,73	J(I)	J(II)	4,14
J(I)	J(III)	3,76	J(II)	J(III)	4,15
J(I)	J(IV)	3,77	J(III)	J(III)	4,17
J(I)	J(IV)	3,81	J(II)	J(IV)	4,18
J(II)	J(III)	3,82	J(III)	J(III)	4,25
			J(III)	J(IV)	4,82
Bindungswinkel:					
Pt-Pt-Pt	121,69°	J(I)-Pt-J(III)	89,82°		
Pt-J(I)-Pt	93,48°	J(II)-Pt-J(III)	90,08°		
Pt-J(II)-Pt	93,79°	J(I)-Pt-J(IV)	90,54°		
J(I)-Pt-J(II)	85,14°	J(II)-Pt-J(III)	90,57°		
J(I)-Pt-J(II)	87,58°	J(I)-Pt-J(II)	91,68°		
J(I)-Pt-J(IV)	88,85°	J(I)-Pt-J(I)	92,06°		
J(II)-Pt-J(IV)	89,49°	J(II)-Pt-J(II)	94,85°		
J(III)-Pt-J(IV)	89,55°				

In der Kristallstruktur von Platin(IV)-jodid ist das Metallatom annähernd oktaedrisch von sechs Halogenliganden umgeben. Die Koordinationsoktaeder sind entsprechend dem Symbol $\infty^1(\text{PtJ}_2\text{J}_{4/2})$ über je zwei gemeinsame Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft, die nach $[001]$ verlaufen. Die Kristalle sind daher bevorzugt in dieser Richtung spaltbar. Abbildung 15 zeigt die räumliche Anordnung einer Oktaederkette in einem Struktur-Ausschnitt.

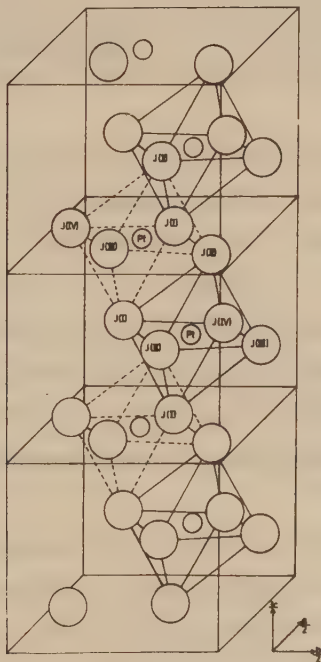


Abb. 15: Räumliche Anordnung einer Oktaederkette in einem Struktur-Ausschnitt von PtJ_4

Die Pt-J-Abstände innerhalb eines Oktaeders liegen zwischen 2,62 und 2,78 Å. Die Abstände zu den verbrückten Jodatomen sind wegen der höheren Koordinationszahl im allgemeinen größer, als die Abstände zu den isolierten Liganden. Jedes Jodatome hat 12 nächste Nachbarn im Abstand zwischen 3,43 und 4,82 Å. Die Halogenatome bilden demnach eine verzerrte doppelt hexagonal-dichteste Packung ABAC entlang [100]. Typisch dafür ist auch der Pt-J-Pt-Winkel von annähernd 120° innerhalb einer Oktaederkette. Der außergewöhnlich kurze J-J-Abstand von 3,43 Å zwischen zwei Jodatomen benachbarter Oktaederketten weist auf stark kovalente Bindungsanteile zwischen Platin- und Jodatomen hin.

Über Einkristalluntersuchungen an Platin(IV)-halogeniden lagen bisher keine Literaturangaben vor. Nach FALQUI und ROLLIER⁵⁰⁾ besitzt PtCl_4 aufgrund von Pulveraufnahmen die SnJ_4 -Struktur⁵¹⁾ mit tetraedrischer Koordination des Platins. Die Angaben bedürfen einer Überprüfung, da bei einer d^6 -Elektronenkonfiguration in Verbindung mit dem gemessenen Diamagnetismus⁵²⁾ von PtCl_4 eine oktaedrische gegenüber einer tetraedrischen Ligandenanordnung bevorzugt sein sollte.

Das Kristallgitter von α - NbJ_4 ⁵³⁾ zeigt eine enge strukturelle Verwandtschaft zu PtJ_4 . In beiden Strukturen liegen Ketten aus Koordinationsoktaedern vor, die über je zwei gemeinsame Kanten verknüpft sind. Während jedoch im Gitter von α - NbJ_4 lineare Oktaederketten mit trans-Anordnung der unverbrückten Liganden auftreten, liegen bei

PtJ_4 gewinkelte Ketten mit freien Liganden in cis-Stellung vor. Auch sind die Koordinationsoktaeder hier nicht so stark verzerrt wie beim $\alpha - \text{NbJ}_4$, in dessen Struktur-
aufbau Metall-Metall-Bindungen eine Rolle spielen.

Von den Tetrachloriden der Übergangsmetalle zeigt TcCl_4 ⁵⁴⁾ weitgehende Ähnlichkeit mit PtJ_4 hinsichtlich des Gittertyps. Beide Verbindungen kristallisieren in der gleichen Raumgruppe und haben sehr ähnliche Elementarzellenabmessungen. Im TcCl_4 -Gitter liegen aber wie bei $\alpha - \text{NbJ}_4$ lineare Oktaederketten mit trans-Stellung der isolierten Liganden vor.

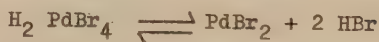
7. Experimenteller Teil

7.1 Darstellung der Präparate

7.1.1 PdBr₂

a) Zersetzung von H₂PdBr₄²²⁾

Reaktionsgleichung:



In einen mit Rückflußkühler versehenen Schliffkolben wurden 1 g Palladium, 5 ml Brom und 10 ml konzentrierte HBr-Lösung gebracht. Je nach dem Verteilungsgrad des Palladiums begann die Reaktion schon beim Zugeben der HBr-Säure oder erst beim Erhitzen. Während 24 Stunden ließ man die Lösung gelinde am Rückfluß sieden und filtrierte dann durch eine G4-Fritte ab. Das Filtrat wurde in eine Porzellanschale gegeben und mit dem Oberflächenverdampfer bis zur Trockne eingedampft. Hierbei war darauf zu achten, daß die Temperatur zum Schluß nicht über 200°C anstieg. Die Ausbeute an rotbraunem Palladium(II)-bromid betrug 2,5 g und war damit fast quantitativ.

b) Fällung aus wässriger Lösung

Reaktionsgleichung:

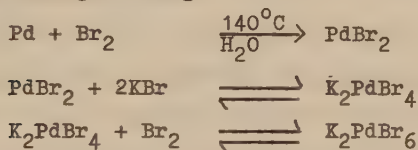


1 g Pd-Pulver wurde in einem kleinen Rundkolben mit einem Überschuß an konzentrierter HNO₃ bis zur vollständigen

Auflösung unter Rückfluß gekocht. Die filtrierte klare Lösung wurde mit dem Oberflächenverdampfer mehrere Male bis zur Trockne eingedampft und mit H_2O wieder aufgenommen. Anschließend gab man zu der ca. $80^{\circ}C$ warmen Flüssigkeit unter Rühren die berechnete Menge KBr -Lösung. Nach einigen Stunden war $PdBr_2$ in Form eines hellbraunen Pulvers nahezu quantitativ ausgefallen. Es wurde mehrere Male mit H_2O gewaschen und bei $100^{\circ}C$ getrocknet.

- c) Bromierung des Metalls im wässrigen Medium
(Niederdruck-Hydrothermalsynthese)

Reaktionsgleichung:

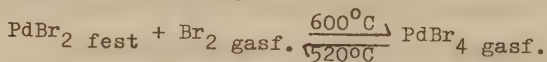


0,1 g Pd -Pulver wurde in einer geschlossenen Ampulle aus Pyrex-Glas mit 20 ml einer Br_2/KBr -Lösung (0,4 g Br_2 und 0,15 g KBr auf 20 ml Lösung) etwa eine Woche lang auf $140^{\circ}C$ erhitzt (Trockenschrank). Der Zusatz von KBr war notwendig, um eine nur oberflächliche Reaktion des Metalls mit Brom zu verhindern. Das $PdBr_2$ sammelte sich am Boden der Ampulle in Form eines schwarzen kristallinen Pulvers an. Daneben entstand K_2PdBr_4 , das mit überschüssigem KBr in Lösung blieb. Die Ausbeute an $PdBr_2$ betrug nach Aufarbeitung wie oben beschrieben 0,15 g. Daneben wurde nach Einengen der Lösung etwa die gleiche Menge K_2PdBr_4 in Form von bräunlichen Kristallen erhalten. Bei

Anwendung höherer Konzentrationen an Br_2 und KBr entstand statt K_2PdBr_4 als Nebenprodukt K_2PdBr_6 . Wurde schließlich ein 4-facher Brom-Überschuß neben einer ausreichenden Menge an KBr eingesetzt, so reagierte das gesamte Pd-Metall zu K_2PdBr_6 , das nach Einengen der Lösung in Form von hygroskopischen, schwarzroten Kristallen gewonnen werden konnte.

d) Einkristalle durch chemischen Transport¹⁵⁾²²⁾

Reaktionsgleichung:



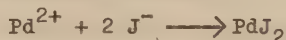
Zur Darstellung von Kristallen der einzelnen Modifikationen wurde PdBr_2 in einer geschlossenen Quarzampulle von 10 cm Länge und 15 mm Durchmesser chemisch transportiert. Um unerwünschte Nebenreaktionen infolge Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasser zu vermeiden, mußte das Transportgefäß vor der Beschickung mehrere Stunden bei 900°C im Hochvakuum ausgeheizt werden. Die Substanz konnte gleichzeitig mit Hilfe einer Vorrichtung entgast werden, die eine getrennte Anordnung von der Ampulle ohne Aufhebung des Vakuums gestattete. Anschließend wurde das pulverförmige PdBr_2 durch Kippen in die Quarzampulle umgefüllt und diese evakuiert abgeschmolzen. Um einen chemischen Transport von PdBr_2 zu erzielen, wurde die Ampulle in einem Röhrenofen erhitzt, der zur Erhöhung des Transporteffektes schräg angeordnet war. An ihren Enden ergab sich eine Temperaturdifferenz von ca. 80°C . Nach

etwa 14 Tagen war PdBr_2 im Temperaturgefälle $600^\circ \longrightarrow 520^\circ\text{C}$ fast vollständig zum kälteren Teil des Gefäßes transportiert worden. Als Transportmittel diente Brom, das sich durch spurenweise Zersetzung der Ausgangsverbindung gebildet hatte. Die Ampulle wurde langsam abgekühlt und dann geöffnet. Die gewonnenen Kristallnadeln von γ - PdBr_2 ließen sich durch Erhitzen auf Temperaturen der entsprechenden Existenzbereiche und anschließendes Abschrecken mit flüssiger Luft in die anderen PdBr_2 -Modifikationen überführen.

7.1.2 PdJ_2

a) γ - PdJ_2 durch Fällung aus wässriger Lösung¹⁴⁾

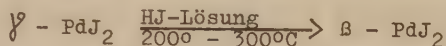
Reaktionsgleichung:



Pd -Metallpulver wurde in heißer konzentrierter HNO_3 gelöst und die Lösung mit dem Oberflächenverdampfer zur Trockne eingedampft. Nach Aufnehmen mit H_2O konnte γ - PdJ_2 unter Rühren und in der Hitze mit einem sehr geringen Überschuß einer wässrigen HJ -Lösung gefällt werden. Auch aus ammoniakalischen Lösungen von PdJ_2 ließ sich auf diese Weise γ - PdJ_2 gewinnen. Der Niederschlag wurde unter der Flüssigkeit noch ca. eine Woche bei einer Temperatur von $80^\circ - 90^\circ\text{C}$ gehalten und nach Dekantieren des Filtrates und mehrmaligem Auswaschen mit heißem H_2O bei 100°C getrocknet. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

- b) β - PdJ_2 durch Hochdruck-Umwandlung von γ - PdJ_2
unter hydrothermalen Bedingungen

Reaktionsgleichung:



Zur Ausführung der Hochdruck-Reaktionen im hydrothermalen Medium²⁷⁻²⁹⁾ diente ein kleiner Labor-Autoklav aus Remanit 1880 SST, der einem Druck von 500 atü standhalten konnte und sich bis 400°C thermisch belasten ließ (Abb. 16, Seite 75).

Wegen der geringen Abmessungen des Innenraums konnten nur Ampullen von maximal 7 cm Länge und 25 mm Durchmesser in den Autoklaven eingesetzt werden. Daher ließ sich kein definiertes Temperaturgefälle längs des Reaktionsgefäßes einstellen, so daß die Vorgänge in der Ampulle annähernd isotherm abliefen. Der chemische Transport von Edelmetallhalogeniden unter hydrothermalen Bedingungen muß aus diesem Grund späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

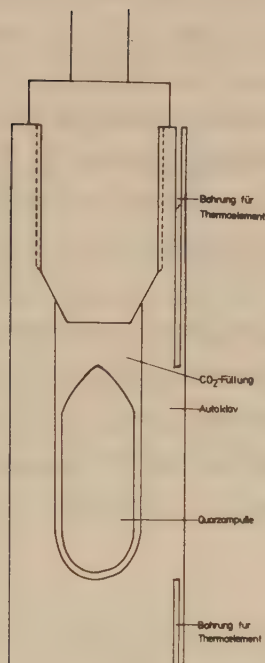


Abb. 16: Labor-Autoklav für die Hochdruck-Reaktionen
unter hydrothermalen Bedingungen

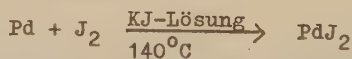
Als Ampullenmaterial eignete sich am besten Quarzglas, da es von saueren Reaktionsmedien unter hydrothermalen Verhältnissen kaum angegriffen wird²⁹⁾. Um ein Zerplatzen zu verhindern, mußte mit Hilfe eines Trockeneis-Überschusses ein genügend hoher Gegendruck im Autoklaven aufrechterhalten werden. Er kann erheblich über dem Innendruck

der Ampulle liegen, ohne daß diese zerbricht.

Eine Quarzampulle von 7 cm Länge und 25 mm Durchmesser wurde mit 200 mg β - PdJ_2 und 10 ml wässriger HJ-Lösung (ca. 2 Gew. %) beschickt. Nach dem Abschmelzen brachte man sie mit der berechneten Menge Trockeneis in den Autoklaven, der dann verschraubt und in einen vertikal aufgestellten Röhrenofen eingeführt wurde. Bei einer Ofentemperatur von 300°C wandelte sich β - PdJ_2 innerhalb einiger Tage in β - PdJ_2 um, das nach der Reaktion in Form eines silbergrauen mikrokristallinen Pulvers als Bodenkörper in der Ampulle vorlag. Die Ausbeute betrug nach Waschen mit heißem H_2O und Trocknen bei 100°C 180 mg β - PdJ_2 . Die überstehende Flüssigkeit lieferte nach vorsichtigem Abdampfen 20 mg β - PdJ_2 als feinkristallinen Rückstand.

c) β - PdJ_2 durch Niederdruck-Hydrothermalsynthese

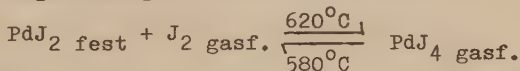
Reaktionsgleichung:



In einer Glasampulle aus Pyrex-Glas wurde 0,2 g Pd-Pulver mit 20 ml einer wässrigen J_2/KJ -Lösung (3 g KJ und 3 g J_2 in 20 ml H_2O gelöst) bei 140°C (Trockenschrank) umgesetzt. Nach ca. acht Tagen hatte sich am Boden des Gefäßes ein Kristallregulus von β - PdJ_2 gebildet. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und eingedampft. Der Rückstand bestand nach Guinier-Aufnahmen aus reinem KJ; die Ausbeute an β - PdJ_2 war quantitativ. Die Kristalle wurden mit H_2O gewaschen und bei 100°C getrocknet.

d) α - PdJ_2 durch chemischen Transport¹⁴⁾¹⁵⁾

Reaktionsgleichung:

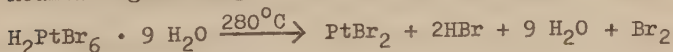


Reines α - PdJ_2 konnte ausgehend von β - PdJ_2 durch chemischen Transport in einer geschlossenen Quarzampulle (siehe Seite 72) im Temperaturgefälle $620^\circ\text{C} \longrightarrow 580^\circ\text{C}$ dargestellt werden. Nach 14 Tagen war etwa 10 % des eingesetzten Ausgangsmaterials transportiert worden und hatte sich in langen Nadeln von charakteristischem Habitus (siehe Seite 19) im kälteren Ampullenteil abgesetzt. Die Quarzampulle wurde mit flüssiger Luft abgeschreckt und anschließend geöffnet; die Kristalle konnten röntgenographisch identifiziert werden.

7.1.3 PtBr₂

a) Thermischer Abbau von $\text{H}_2\text{PtBr}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ³⁵⁾

Reaktionsgleichung:



$\text{H}_2\text{PtBr}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ war durch Kochen von Pt-Schwamm mit einer wässrigen Br_2/HBr -Lösung unter Rückfluß und anschließendes vorsichtiges Abdampfen der klaren Lösung mit dem Oberflächenverdampfer zugänglich.

2,5 g $\text{H}_2\text{PtBr}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wurden in einem Porzellantiegel zunächst auf 200°C erwärmt, bis eine feste hellbraune Masse entstanden war. Diese wurde fein pulverisiert und anschließend 24 Stunden auf 280°C erhitzt. Nach mehrmaligem

Auskochen mit H_2O und Trocknen bei $100^\circ C$ blieben 660 mg ($\approx 62,0\%$ der Theorie) an grünbraunem $PtBr_2$ -Pulver zurück.

- b) Einkristalle eines niederen Platinbromids durch Bromierung des Metalls und chemischen Transport

Ein kristallines niederes Platinbromid, dessen Zusammensetzung noch nicht völlig gesichert ist (siehe Seite 28), konnte durch eine Koppelung von chemischer Reaktion und Transport¹⁵⁾ dargestellt werden.

In eine Quarzampulle von 10 cm Länge und 15 mm Durchmesser wurden 100 mg Pt und 640 mg Br_2 eingewogen. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen mußte die Ampulle vorher wie oben beschrieben ausgeheizt und das Brom sorgfältig getrocknet werden. Das abgeschmolzene Gefäß wurde im Temperaturgefälle $920^\circ \longrightarrow 420^\circ C$ eines Röhrenofens erhitzt, wobei sich das Platin am heißeren Ende befand. Nach ca. 14 Tagen hatte sich im kälteren Ampullenteil ein dichter Überzug von grünschwärzen Kristallnadeln gebildet. Die Ausbeute betrug 35 mg; es hatten sich etwa 20 % des Platins umgesetzt. Die Kristallnadeln waren in H_2O oder verdünnten Säuren unlöslich.

Die Analysen (siehe Seite 88) ergaben Platin:Brom-Verhältnisse, die einer Formel von etwa $PtBr_{1,65}$ entsprachen. Geringe Beimengungen von unter den beschriebenen Verhältnissen mittransportiertem Pt erlaubten jedoch auf analytischem Weg keine exakte Ermittlung der Zusammensetzung.

Eine röntgenographische Strukturanalyse ist im Gange⁵⁵⁾ und dürfte eine endgültige Klärung ergeben.

7.1.4 PtJ₂

a) Fällung aus wässriger Lösung³⁷⁾

Reaktionsgleichung:

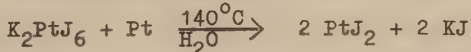


K_2PtCl_4 war durch Reduktion von H_2PtCl_6 mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$ ⁵⁶⁾ und anschließende Zugabe der berechneten Menge KCl zugänglich.

Zu einer Lösung von 415 mg K_2PtCl_4 in 2 ml siedendem H_2O wurde unter Rühren eine Lösung von 335 mg KJ in 2 ml H_2O hinzugegeben. PtJ_2 fiel als schwarzer Niederschlag aus, der sich nach 5-tägigem Stehen unter der Flüssigkeit bei 80°C insoweit vergrößert hatte, daß die überstehende Lösung leicht dekantiert werden konnte. Nach wiederholtem Auswaschen mit heißem H_2O wurde PtJ_2 im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute betrug 440 mg und war fast quantitativ.

b) Umsetzung von K_2PtJ_6 mit Pt in wässriger Lösung (Niederdruck-Hydrothermalsynthese)

Reaktionsgleichung:



K_2PtJ_6 wurde durch Umsetzung von Pt mit J_2/HJ -Lösung bei 100°C und anschließende Zugabe der berechneten Menge KJ dargestellt. Um bei der Synthese von PtJ_2 Nebenreaktio-

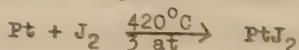
nen zu vermeiden, mußte in sehr verdünnten K_2PtJ_6 -Lösungen (Konzentration $\leq 0,003$ molar) gearbeitet werden.

In eine Glasampulle aus Pyrex-Glas wurden 9,8 mg Pt und 51,7 mg K_2PtJ_6 eingewogen. Nach Zugabe von 20 ml H_2O und nachfolgendem Ausfrieren der Flüssigkeit mit Aceton-Trockeneis konnte die Ampulle im Vakuum abgeschmolzen werden. Bei einer Temperatur von $140^\circ C$ (Trockenschrank) war die Reaktion nach etwa einer Woche abgelaufen. Das gebildete PtJ_2 hatte sich am Boden des Glasgefäßes als schwarzes feinteiliges Pulver abgesetzt; die überstehende Lösung war fast farblos. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und das Produkt einige Male mit heißem H_2O gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

c) Direkte Jodierung von Pt bei $420^\circ C$ und ca. 3 at

J_2 - Druck³⁷⁾

Reaktionsgleichung:

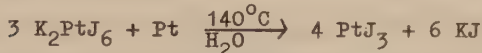


In eine Quarzampulle von 20 cm^3 Rauminhalt wurden 100 mg Pt und 400 mg J_2 eingewogen. Nach dem Abschmelzen der Ampulle im Hochvakuum wurde diese in einem Tiegelofen mehrere Wochen auf $420^\circ C$ erhitzt und dann rasch an der Luft abgekühlt. Das Pt hatte sich fast vollständig zu einem lockeren schwarzen Pulver umgesetzt. Die Zusammensetzung PtJ_2 folgte aus der röntgenographischen Strukturanalyse⁵⁷⁾.

7.1.5 PtJ₃

- a) Umsetzung von 3 Molen K₂PtJ₆ mit 1 Gramm-Atom Pt in wässriger Lösung (Niederdruck-Hydrothermalsynthese)

Reaktionsgleichung:

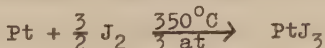


Ähnlich der Synthese von PtJ₂ (siehe Seite 79) konnte nur in verdünnten K₂PtJ₆-Lösungen (Konzentration $\leq 0,03$ molar) gearbeitet werden.

32,5 mg Pt und 517,4 mg K₂PtJ₆ wurden in einer abgeschmolzenen Ampulle aus Pyrex-Glas in 20 ml H₂O bei 140°C umgesetzt. Nach etwa einer Woche hatte sich das gebildete PtJ₃ am Boden des Glasgefäßes als schwarzes Pulver abgesetzt. Es wurde nach Öffnen der Ampulle und Dekantieren der Flüssigkeit mehrmals mit heißem H₂O gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

- b) Direkte Jodierung von Pt bei 350°C und ca. 3 at J₂-Druck³⁷⁾

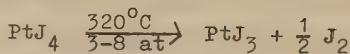
Reaktionsgleichung:



In ein Bombenrohr von 20 cm³ Rauminhalt wurden 100 mg Pt-Mohr und 450 mg J₂ eingewogen. Nach ca. 5-tägigem Erhitzen der abgeschmolzenen Ampulle auf 350°C hatten sich etwa 80 % des eingesetzten Metalls zu PtJ₃ umgesetzt. Nach Pulverdiagrammen ist die Verbindung identisch mit den unter a), c) und d) beschriebenen Präparaten.

- c) Thermischer Abbau von PtJ_4 bei 320°C und ca. 3 at J_2 -Druck³⁷⁾

Reaktionsgleichung:



Eine Quarzampulle von 28 mm Länge und 4,8 mm Durchmesser wurde mit 70 mg PtJ_4 gefüllt und dann unter Hochvakuum abgeschmolzen. Die Reaktionstemperatur betrug ca. 320°C . Die Ampulle wurde nach etwa 24 Stunden mit flüssiger Luft abgeschreckt und geöffnet. Nach Entfernung des abgespaltenen Jods im Vakuum blieben 57,5 mg PtJ_3 zurück; die Ausbeute war damit annähernd quantitativ.

- d) Einkristalle durch hydrothermalen Abbau von PtJ_4

Reaktionsgleichung:



In einer geschlossenen Quarzampulle von 7 cm Länge und 25 mm Durchmesser wurden 140 mg PtJ_4 mit 10 ml einer verdünnten wässrigen HJ-Lösung (ca. 1 Gew. % HJ) etwa eine Woche auf ungefähr 200°C erhitzt. Die Ampulle befand sich dabei in einem Labor-Autoklaven, der außerdem Trockeneis enthielt (siehe Seite 75). Nach Beendigung der Reaktion war am Ampullenboden ein Regulus von schwarzen, säulen- und oktaederförmigen Kristallen zu finden. Die Guinier-Aufnahme stimmte mit den Röntgendiagrammen der übrigen PtJ_3 -Präparate überein. Die Ausbeute war annähernd quantitativ.

7.1.6 PtJ₄

a) Fällung aus wässriger H₂PtCl₆-Lösung⁴⁴⁾⁴⁷⁾

Reaktionsgleichung:



Eine Lösung von 518 mg H₂PtCl₆ · 6 H₂O in 50 ml H₂O wurde unter Rühren in der Kälte mit 10 ml 0,5n HJ versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich die anfangs tiefrote Lösung entfärbt und PtJ₄ war fast vollständig ausgefallen. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wurde der Niederschlag mehrmals mit kaltem H₂O gewaschen und anschließend im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute betrug 650 mg PtJ₄ $\hat{=}$ 92 % der Theorie.

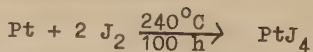
Auch mit der berechneten Menge NaJ-Lösung ließ sich PtJ₄ auf die gleiche Weise herstellen. Die Ausfällung mit KJ-Lösung bereitete wegen Bildung von schwerlöslichem K₂PtCl₆ Schwierigkeiten.

Wird die Fällung aus H₂PtCl₆-Lösungen in der Wärme bei ca. 60°C vorgenommen und die PtJ₄-Fällung länger bei dieser Temperatur unter der Lösung stengelassen, so entsteht eine zweite PtJ₄-Modifikation (siehe Seite 40). Diese kann auch durch langsames Eindampfen von H₂PtJ₆-Lösungen bei 60°C oder durch direkte Jodierung von Pt erhalten werden.

b) Direkte Jodierung von Pt bei 240°C im gesättigten

J₂-Dampf³⁷⁾

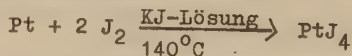
Reaktionsgleichung:



In einem Bombenrohr von 20 cm³ Rauminhalt wurden 195,1 mg Pt-Mohr und 12 g J₂ etwa fünf Tage lang auf 240°C erhitzt. Aus der abgekühlten und geöffneten Ampulle ließ sich der J₂-Überschuß im N₂-Strom bei 50°C entfernen. Die Ausbeute an PtJ₄ war quantitativ.

- c) Einkristalle durch direkte Jodierung von Pt bei 140°C im wässrigen Medium (Niederdruck-Hydrothermalsynthese)

Reaktionsgleichung:



390,2 mg Pt-Schwamm wurden mit 3 g J₂, 3 g KJ und 20 ml H₂O in einer abgeschmolzenen Ampulle aus Pyrex-Glas im Trockenschrank auf 140°C erhitzt. Nach etwa einer Woche hatte sich am Boden des Glasgefäßes ein Regulus aus kompakten schwarzen Kristallen gebildet; die überstehende KJ-Lösung war tiefviolett gefärbt und an K₂PtJ₆ gesättigt. Die PtJ₄-Kristalle wurden in der geöffneten Ampulle nach Dekantieren der Flüssigkeit mehrmals mit kaltem H₂O gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute an PtJ₄ betrug 520 mg.

Nach analytischen und röntgenographischen Untersuchungen enthielt der PtJ₄-Kristallregulus Einschlüsse von metallischem Platin. Um zu reinen Präparaten zu gelangen, wurde das Platin in einer speziellen Apparatur räum-

lich getrennt von der J_2/KJ -Lösung angeordnet. Das in Abbildung 17 gezeichnete Gefäß entspricht in abgewandelter Form einem erstmals von M. STEDMAN und D. J. MC CAULEY⁵⁸⁾ zur Züchtung von Einkristallen aus Lösungen vorgeschlagenem Apparat.

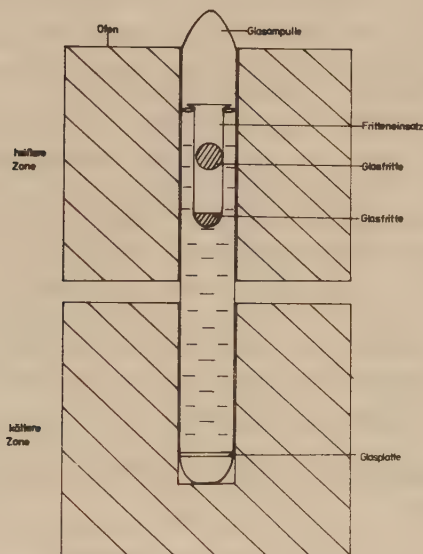


Abb. 17: Reaktionsgefäß zur Darstellung von reinem PtJ_4

Der Fritteneinsatz enthielt 195,1 mg Pt und tauchte in 35 ml J_2/KJ -Lösung der oben angegebenen Konzentration etwa bis zur Hälfte ein. Die gefüllte Apparatur wurde in einer Aceton-Trockeneis-Mischung unter Vakuum abgeschmolzen und in einen vertikal angeordneten Röhrenofen mit zwei Heizwicklungen gestellt. Am oberen Ende des Glasgefäßes mit dem Fritteneinsatz herrschte eine Temperatur von ca. $140^{\circ}C$, die nach unten hin auf etwa $100^{\circ}C$ abfiel. Nach 14 Tagen wurde die Reaktion unterbrochen. Das gebildete analysenreine PtJ_4 hatte sich am unteren Ende der Glasröhre in Form eines stahlgrauen mikrokristallinen Pulvers gesammelt, dessen Röntgenaufnahmen mit den Pulverdiagrammen der oben genannten Kristalle völlig identisch waren. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung betrug die Ausbeute 150 mg PtJ_4 . Sie war nur gering, weil ein Teil des eingesetzten Platins zu K_2PtJ_6 reagierte oder nicht ganz vollständig umgesetzt wurde. Auch schlug sich etwas PtJ_4 während der Reaktion innerhalb des Fritteneinsatzes nieder.

7.2 Analysen der Verbindungen

Die Analysen von PtJ_2 , PtJ_3 , PtJ_4 und von den Einkristallen des niederen Platinbromids wurden nach der "H-Rohr"-Methode⁵⁹⁾⁶⁰⁾ durchgeführt. Auf Analysen von pulverförmigem $PtBr_2$, $PdBr_2$ und PdJ_2 konnte verzichtet werden, da die Substanzen sich einwandfrei röntgenographisch identifizieren ließen und schon in vorhergehenden Arbei-

ten¹¹⁾¹⁴⁾²²⁾ rein dargestellt und analysiert wurden.

Die von SCHÄFER und DOHMANN⁵⁹⁾ zur Analyse von Niob-halogeniden entwickelte "H-Rohr"-Methode ist auch für die Analyse der Platinhalogenide verwendbar. In dem Zweischenkel-Rohr (Abb. 18, Seite 88) befindet sich auf der einen Seite ein Quarztiegel, der mit maximal 50 mg der zu analysierenden Substanz gefüllt wird. In den Glas-tiegel auf der anderen Seite des Rohres werden etwa 100 mg AgNO_3 und 2 - 4 ml konzentrierte HNO_3 eingefüllt. Anschließend schmilzt man das Glasgefäß an beiden Schenkeln ab und erhitzt es im Trockenschrank etwa 48 h auf $140^\circ - 200^\circ\text{C}$. Das Edelmetall-Halogenid wandelt sich durch den HNO_3 -Dampf in ein Oxidhydrat um, während das freiwerdende Halogen von AgNO_3 gebunden wird. Nach Öffnen des "H-Rohres" kann das Oxidhydrat im Quarztiegel bei 900°C verglüht und das Metall direkt ausgewogen werden. In dem Glastiegel auf der anderen Seite befindet sich das Silberhalogenid neben überschüssigem AgNO_3 . Nach mehrmaligem Auskochen mit H_2O und Trocknen bei 130°C kann es auf einer Mikro-fritte ausgewogen werden.

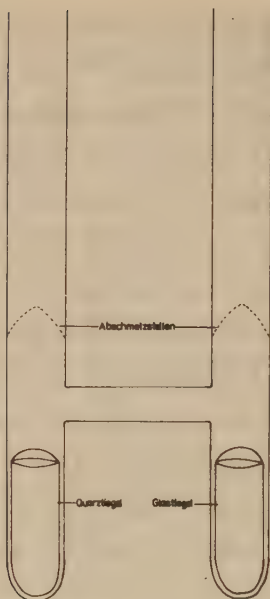


Abb. 18: Zweischenkelrohr zur Analyse der Platinhalogenide

Analysenergebnisse

- a) Einkristalle eines niederen Platinbromids, dargestellt durch Umsetzung von Pt mit Br_2 und gekoppelten chemischen Transport im Temperaturgefälle $920^\circ \longrightarrow 420^\circ\text{C}$

Einwaage an Substanz:	35,7 mg
Auswaage an Pt:	21,3 mg
Auswaage an AgBr:	33,6 mg
Gehalt an Pt:	59,66 %
Gehalt an Br:	40,06 %
Platin : Brom-Verhältnis:	1 : 1,65

b) PtJ_2 , dargestellt durch Fällung aus K_2PtCl_4 -Lösung
mit KJ

Einwaage an Substanz:	48,9 mg
Auswaage an Pt:	21,1 mg
Auswaage an AgJ:	51,3 mg
Gehalt an Pt:	43,15 %
berechnet für PtJ_2 :	43,46 %
Gehalt an J:	56,65 %
berechnet für PtJ_2 :	56,54 %

c) PtJ_3 , dargestellt durch Umsetzung von 3 Molen K_2PtJ_6
mit 1 Gramm-Atom Pt in wässriger Lösung bei 140°C

Einwaage an Substanz:	42,9 mg
Auswaage an Pt:	14,5 mg
Auswaage an AgJ:	52,6 mg
Gehalt an Pt:	33,80 %
berechnet für PtJ_3 :	33,88 %
Gehalt an J:	66,20 %
berechnet für PtJ_3 :	66,12 %

d) PtJ_4 , dargestellt durch Fällung aus wässriger H_2PtCl_6 -
Lösung mit HJ in der Kälte

Einwaage an Substanz:	35,7 mg
Auswaage an Pt:	9,8 mg
Auswaage an AgJ:	47,7 mg
Gehalt an Pt:	27,45 %
berechnet für PtJ_4 :	27,76 %
Gehalt an J:	72,27 %
berechnet für PtJ_4 :	72,24 %

e) PtJ_4 , dargestellt durch Umsetzung von Pt mit J_2/KJ -Lösung bei 140°C

Einwaage an Substanz:	40,8 mg
Auswaage an Pt:	11,3 mg
Auswaage an AgJ:	54,4 mg
Gehalt an Pt:	27,70 %
berechnet für PtJ_4 :	27,76 %
Gehalt an J:	72,06 %
berechnet für PtJ_4 :	72,24 %

7.3 Differentialthermoanalyse

Die Messungen wurden an einem "DIFFERENTIAL THERMAL ANALYZER 500" der Fa. DUPONT vorgenommen.

Zur Untersuchung der Palladiumhalogenide dienten offene Glaskapillaren, die mit den Substanzen unter trockenem Stickstoff in einem Silberblock erhitzt wurden. Als Referenzsubstanz für die Chromel-Alumel-Thermoelemente wurde Aluminiumoxid verwendet; die Aufheizrate betrug $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Zur Untersuchung der Platinjodide war es zweckmäßig, abgeschmolzene Glaskapillaren (Abb. 19) zu verwenden, da Jod die Thermoelemente stark angreift.

Statt des üblichen Silberblocks diente dann ein speziell angefertigter Kupferblock zur Wärmeüber-

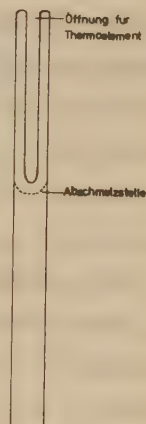


Abb. 19: Glaskapillare für thermoanalytische Untersuchungen

tragung. Meßfehler, die sich durch die zusätzliche Kapillarenwand ergaben, konnten durch Eichsubstanzen, z. B. Schwefel, korrigiert werden. Außerdem mußte bei der Auswertung der Diagramme der unterschiedliche Halogenpartialdruck in den Glaskapillaren berücksichtigt werden. Daher wurden alle Thermogramme auf einen Gesamtdruck von 1 at extrapoliert. Für die Messungen an Platinjodiden diente wegen des kleineren Temperaturbereiches bei einer Aufheizrate von 10°C/min Glaspulver als Referenzsubstanz.

7.4 Magnetische Messung

Die magnetische Messung an PtJ_3 wurde nach der GOUY'schen Zylindermethode mit einem Forschungsmagneten B-E-10 C 8 der Fa. BRUCKER-PHYSIK (Karlsruhe) durchgeführt. Die Probe befand sich in einem etwa 3 mm starken Röhrchen aus Spezialglas, das an einer Mikrowaage aufgehängt wurde. Um Verfälschungen der Gewichtsänderungen durch den geringen Eigenmagnetismus des Glases zu vermeiden, wurde dieser an einem leeren Vergleichsröhrchen festgestellt und bei den Meßwerten an der Probe korrigiert. Die Grammsuszeptibilität χ_g berechnet sich nach der Formel

$$\chi_g \cdot 10^6 = \frac{2 \cdot g \cdot l \cdot \Delta m}{m \cdot H_{\max}^2} \quad [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$$

(g = Erdbeschleunigung, l = Substanzhöhe in cm,
 Δm = korrigierte scheinbare Gewichtsveränderung der

Probe in mg, m = Substanzeinwaage in g, $H_{\max}$ = maximale Feldstärke in Kilo-Gauß).

Die Feldstärken $H_{\max}$ in Abhängigkeit von der Stromstärke wurden bei konstanter Spannung durch Messung an Substanzen mit bekannter Suszeptibilität (KCl , $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$, Mohrsches Salz) bestimmt.

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der magnetischen Messung an PtJ_3 zusammengestellt.

Tabelle 13: Magnetische Messung an PtJ_3

$l = 8,8 \text{ cm}$; $m = 0,5046 \text{ g}$; $\chi_g \cdot 10^6 = 34,234$.

$\cdot \frac{\Delta_m}{H_{\max}^2}$; Messung bei $18^\circ C$.

$H_{\max}^2 \cdot 10^{-6}$	Δ_m	$\Delta_m/H_{\max}^2$	$\chi_g \cdot 10^6$
2,5	-0,011	-0,00449	-0,1535
9,4	-0,034	-0,00364	-0,1249
21,1	-0,092	-0,00437	-0,1495
35,8	-0,162	-0,00450	-0,1540
53,4	-0,249	-0,00466	-0,1595
72,9	-0,354	-0,00486	-0,1665
90,2	-0,458	-0,00508	-0,1740
105,5	-0,549	-0,00520	-0,1780
118,6	-0,638	-0,00538	-0,1840
129,7	-0,721	-0,00556	-0,1900

Die Suszeptibilität von PtJ_3 erwies sich feldstärkeabhängig, wahrscheinlich wegen geringer ferromagnetischer Verunreinigungen. Deshalb wurde graphisch auf unendliche Feldstärke extrapoliert, und es ergaben sich folgende Suszeptibilitätswerte:

$$\chi_g = - 0,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1},$$

$$\chi_{\text{mol}} = - 132 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}.$$

Mit den diamagnetischen Inkrementen für Pt^{3+} und J^- 61)

$$\text{Pt}^{3+} : - 33 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Grammatom},$$

$$\text{J}^- : - 52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Grammatom}$$

beträgt die berechnete Molsuszeptibilität für PtJ_3

$$\chi_{\text{mol}} = - 189 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}.$$

Somit ergibt sich für PtJ_3 ein sehr geringer Paramagnetismus von

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{Korr.}} = + 57 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}.$$

7.5 Pyknometrische Dichtebestimmungen

An den analytisch und röntgenographisch charakterisierten Verbindungen wurde die Dichte pyknometrisch nach folgender Formel bestimmt:

$$\rho_{\text{pyk}} = \frac{(G_2 - G_1)\rho_F + (G_3 - G_4)\rho_L}{(G_2 - G_1) + (G_3 - G_4)} [\text{gcm}^{-3}]$$

(G_1 = Gewicht des leeren Pyknometers in g; G_2 = Gewicht des Pyknometers mit Substanz in g; G_3 = Gewicht des Pyknometers mit Flüssigkeit in g; G_4 = Gewicht des Pyknometers mit Flüssigkeit und Substanz in g;

ρ_F = Dichte der Pyknometerflüssigkeit in gcm^{-3} ;

ρ_L = Dichte der Luft bei $20^\circ\text{C} = 0,0012 \text{ gcm}^{-3}$).

Als Pyknometerflüssigkeit diente ein Gemisch von Testbenzin und Paraffinöl ($\rho = 0,806 \text{ gcm}^{-3}$ bei 20°C).

Tabelle 14: Pyknometrische Dichtebestimmung an Platin-
halogeniden

Substanz	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	ρ_{pyk}
niederes Platinbromid	24,1350	24,2587	26,9242	27,0340	7,15
PtJ ₂ , gefällt	24,1357	24,7176	26,9264	27,4361	6,49
PtJ ₃	24,1349	24,6414	26,9256	27,3770	7,40
PtJ ₄ , gefällt					
in der Kälte	24,1357	24,6019	26,9264	27,3307	6,06
PtJ ₄ , Kristalle	24,1359	24,3332	26,9253	27,0989	6,70

7.6 Röntgenographischer Teil

7.6.1 Herstellung und Auswertung der Pulveraufnahmen

Die Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (35 kV und 20 mA) am KRISTALLOFLEX 4 der Fa. SIEMENS hergestellt. Für die Aufnahmen diente eine Guinier-DE WOLFF II-Kamera der Fa. NONIUS, Delft mit asymmetrischer Filmlage. Die Präparate wurden durch Aufkleben auf TESA-Folien hergestellt.

Zur Vermessung der Röntgenlinien diente ein Komparator; als Eichsubstanz wurde Platin verwendet.

Mit den indizierten Pulveraufnahmen konnte aus den durch Ausgleichsrechnung gewonnenen Gitterkonstanten die Zahl der Formeleinheiten Z in der Elementarzelle berechnet werden:

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M}$$

(ρ = Dichte der Substanz, V = Volumen der Elementarzelle, N_L = Loschmidtsche Zahl, M = Molekulargewicht).

7.6.2 Zusammenstellung der Pulverdiagramme

Alle Pulverdiagramme wurden mit $\text{CuK}\alpha$ - Strahlung aufgenommen. Die geschätzten Intensitäten werden wie folgt abgekürzt:

I = Intensität, s.st. = sehr stark, st. = stark,
m. = mittel, s. = schwach, s.s. = sehr schwach.

a) PdBr_2

monoklin; $a = 6,58 \text{ \AA}$; $b = 3,97 \text{ \AA}$; $c = 12,87 \text{ \AA}$;

$\beta = 102,1^\circ$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	s.st.	14,7	15,02	002
2	s.st.	41,3	41,46	011
3	m.	52,7	52,72	11 $\bar{1}$
4	s.s.	58,9	58,89	111
5	s.s.	60,0	60,06	004
			60,07	20 $\bar{2}$
6	s.s.	71,7	71,49	013
7	s.s.	76,3	76,59	11 $\bar{3}$
8	m.	84,5	84,72	202
			92,68	21 $\bar{1}$
9	st.	92,4	92,80	20 $\bar{4}$
10	s.	95,3	95,08	113
11	s.	105,2	105,01	211
12	s.s.	109,8	110,39	21 $\bar{3}$
13	s.s.	131,8	131,55	015
14	s.	134,9	135,14	006
15	s.	141,9	142,10	204
16	s.	147,7	147,36	213
17	s.s.	155,6	155,55	20 $\bar{6}$
18	s.s.	158,7	158,12	21 $\bar{5}$
19	s.	161,6	161,33	31 $\bar{1}$
			161,31	115
20	s.s.	166,4	165,84	022
21	s.	212,2	212,91	12 $\bar{4}$
22	m.	219,7	219,75	215
			219,90	40 $\bar{2}$
23	s.	221,9	221,65	017
			228,34	31 $\bar{3}$
24	s.s.	228,8	229,50	206
			229,53	400

Fortsetzung: a) PdBr_2

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
25	s.	240,0	240,29	40 $\bar{4}$)
			240,25	008/
26	s.	258,4	258,67	41 $\bar{1}$
27	s.s.	264,5	264,05	41 $\bar{3}$

b) γ - PdJ_2

monoklin; $a = 6,93 \text{ \AA}$; $b = 4,28 \text{ \AA}$; $c = 26,46 \text{ \AA}$;

$\beta = 90,9^\circ$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	st.	13,5	13,58	004
2	st.	36,0	35,84	012
3	s.st.	48,5	48,41	112
4	s.	52,9	52,75	113)
			53,29	202)
5	s.	54,3	54,32	008
			65,54	115)
6	s.	65,5	65,90	108)
7	m.	79,3	78,85	206
			81,25	206)
8	s.st.	81,9	81,94	210)
9	s.	128,5	128,69	1110
10	m.	134,5	134,66	218
11	s.s.	137,7	137,86	218
12	s.	158,3	158,59	314
13	st.	164,8	164,82	2110
14	s.s.	179,3	179,26	220
15	s.s.	202,3	202,18	402
16	s.s.	206,1	206,56	2112
17	s.	214,5	214,64	0210
18	s.	219,7	219,46	227

c) β - PdJ_2

monoklin; $a = 6,69 \text{ \AA}$; $b = 8,61 \text{ \AA}$; $c = 6,89 \text{ \AA}$; $\beta = 103,7^\circ$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	st.	20,8	21,29	011
2	st.	21,7	22,06	110
3	s.	41,7	41,80	111
4	st.	46,0	46,10	120
5	st.	52,7	52,91	12 $\bar{1}$
6	m.	56,1	56,21	200
7	s.s.	60,8	61,11	012
8	s.	61,8	62,25	11 $\bar{2}$
			64,22	210)
9	s.	64,2	64,58	21 $\bar{1}$)
10	s.st.	65,5	65,83	121
11	st.	83,3	83,48	20 $\bar{2}$
			86,15	130)
12	m.	85,8	86,28	12 $\bar{2}$)
			88,08	11 $\bar{2}$)
13	s.s.	87,9	88,25	220)
14	s.	90,2	90,41	211
15	s.s.	105,7	105,88	131
16	m.	112,0	112,11	122
			128,18	040)
17	st.	128,1	128,31	230)
			128,38	31 $\bar{1}$)
18	st.	135,0	135,14	202
19	m.	141,4	141,45	041
20	s.s.	143,6	143,15	212
21	st.	145,3	144,95	21 $\bar{3}$
22	s.	148,4	148,83	31 $\bar{2}$
			152,17	13 $\bar{2}$)
23	st.	152,2	152,41	32 $\bar{1}$)
24	s.	154,9	154,50	231

Fortsetzung: c) B - PdJ₂

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
25	s.	158,7	158,51	320
26	s.s.	166,9	167,12	311)
			167,18	222)
27	s.	172,4	172,87	322)
			184,38	240)
28	m.	184,3	184,74	241)
			184,94	123)
29	s.	191,1	191,16	321)
			191,57	033)
30	s.	198,3	198,56	330
31	s.	207,4	207,24	232
32	m.	211,0	210,57	241
33	s.s.	214,3	214,33	150
34	s.	219,4	219,87	323
35	s.s.	222,3	222,44	213
			224,83	400)
36	s.	224,8	224,96	214)
			225,00	133)

d) α - PdJ₂

rhombisch; a = 6,68 Å; b = 8,01 Å; c = 3,81 Å.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	s.st.	22,4	22,56	110
2	m.	36,9	37,04	020
3	s.st.	50,0	50,20	011)
			50,34	120)
4	s.	53,1	53,21	200
5	s.	54,0	54,24	101
6	s.st.	63,3	63,50	111
7	st.	91,2	91,28	121
8	s.st.	103,4	103,41	211
9	st.	124,2	124,28	031
10	s.	131,2	131,19	221
11	m.	137,6	137,58	131
12	s.st.	163,7	163,76	002
13	s.s.	170,0	169,92	311
14	s.s.	177,7	177,49	231
15	m.	186,2	186,32	112
16	st.	201,0	200,80	022)
			201,37	240)
17	st.	203,2	203,06	330
18	st.	214,3	214,10	122
19	s.s.	244,8	244,81	150
20	s.s.	253,9	254,01	222
21	s.s.	286,0	285,75	151
22	s.s.	292,5	292,74	312
23	s.s.	321,0	320,52	322
24	s.	366,9	366,82	332

e) niederes Platinbromid

hexagonal; $a = 22,42 \text{ \AA}$; $c = 9,06 \text{ \AA}$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkil
1	s.	4,6	4,73	11 $\overline{20}$
2	s.	8,7	8,82	10 $\overline{11}$
3	st.	13,4	13,55	02 $\overline{21}$
4	st.	14,1	14,19	03 $\overline{30}$
5	s.	18,2	18,28	21 $\overline{31}$
6	s.s.	18,8	18,92	22 $\overline{40}$
7	m.	27,7	27,74	13 $\overline{41}$
8	s.s.	30,5	30,56	01 $\overline{12}$
9	m.	32,4	32,47	40 $\overline{41}$
10	s.	33,0	33,10	14 $\overline{50}$
11	m.	35,1	35,28	20 $\overline{22}$
12	s.s.	37,2	37,19	32 $\overline{51}$
13	s.	40,0	40,01	12 $\overline{32}$
14	s.s.	42,6	42,56	33 $\overline{60}$
15	s.	49,5	49,47	31 $\overline{42}$
16	s.s.	51,4	51,38	24 $\overline{61}$
17	s.	54,2	54,20	04 $\overline{42}$
18	s.s.	56,4	56,11	51 $\overline{61}$)
			56,75	06 $\overline{60}$)
19	s.	59,0	58,93	23 $\overline{52}$
20	s.	61,5	61,48	25 $\overline{70}$
			65,20	0003)
21	s.	65,6	65,57	43 $\overline{71}$)
22	s.s.	68,4	68,39	50 $\overline{52}$
23	s.	70,0	69,93	11 $\overline{23}$
24	s.s.	73,2	73,12	42 $\overline{62}$

f) PtJ_2 , dargestellt durch Fällung von K_2PtCl_4 -Lösung
mit KJ

Nr.	I	$\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot 10^3$ exp.
1	st.	21,2
2	s.s.	53,1
3	s.s.	63,3
4	st.	65,2
5	s.	83,6
6	s.s.	87,2
7	s.	131,2
8	s.s.	148,3
9	s.	149,9
10	s.s.	153,1

g) PtJ_2 , dargestellt durch Umsetzung von K_2PtJ_6 -Lösung
mit Pt

rhombisch; $a = 6,33 \text{ \AA}$; $b = 10,17 \text{ \AA}$; $c = 3,48 \text{ \AA}$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ beréch.	hkl
1	st.	22,4	22,98	020
2	s.	54,9	54,82	011
3	s.s.	63,5	63,90	101
4	s.st.	69,4	69,65	111
5	m.	82,2	82,31	220
6	s.	92,1	91,93	040
7	s.s.	133,5	131,38	221
8	m.	139,3	139,23	310
9	s.	146,2	151,26	240
10	st.	152,2	155,84	141
11	s.s.	162,1	160,11	231
12	s.s.	195,8	196,29	002
13	s.s.	203,3	202,97	250
14	s.	216,4	216,87	112
15	m.	222,4	221,68	160
16	s.s.	232,4	234,10	122)
			234,27	331)
17	s.s.	274,3	274,49	341
18	s.s.	280,5	278,60	222
19	s.s.	287,3	288,22	042
20	s.s.	303,0	303,05	142
21	s.s.	331,1	330,62	071
22	s.s.	350,5	347,55	242)
			352,76	322)
23	s.s.	357,7	354,77	152
24	s.s.	364,1	367,73	080
25	s.s.	402,4	403,14	062
26	s.s.	433,4	433,60	402

h) PtJ_2 , dargestellt durch Jodierung von Pt bei 420°C
und 3 at J_2 -Druck
kubisch; $a = 11,09 \text{ \AA}$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	s.st.	9,5	9,66	110
2	m.	19,4	19,33	200
3	m.	29,0	28,99	211
4	s.	39,1	38,66	220
5	s.s.	48,3	48,32	310
6	m.	57,7	57,98	222
7	s.	68,7	67,65	321
8	s.st.	77,8	77,31	400
9	m.	88,4	86,98	330) 411)
10	s.	97,6	96,64	420
11	s.s.	116,1	115,97	422
12	st.	124,9	125,63	510) 413)
13	s.	145,2	144,96	521
14	s.st.	155,2	154,63	440
15	s.s.	164,1	164,29	530) 433)
16	s.s.	174,6	173,95	600) 442)
17	s.s.	184,0	183,62	611) 532)
18	s.s.	193,5	193,28	620
19	m.	203,3	202,95	541
20	s.s.	211,8	212,61	622
21	s.s.	221,9	222,28	631
22	st.	232,1	231,94	444 710)
23	s.	241,0	241,60	550 543)

Fortsetzung: h) PtJ_2 , dargestellt durch Jodierung von
Pt bei 420°C und 3 at J_2 -Druck

Nr.	I	$\sin^2 \psi \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \psi \cdot 10^3$ berech.	hkl
24	s.s.	251,5	251,27	640
				721)
25	s.s.	260,7	260,93	633)
				552)
26	s.s.	269,9	270,60	642
				732)
27	s.s.	299,8	299,59	651)
28	s.	308,9	309,25	800
				811)
29	s.	319,2	318,92	741)
				554)
				820)
30	s.s.	328,4	328,58	644)
31	s.s.	337,2	338,24	653
				822)
32	s.s.	347,2	347,91	660)
				831)
33	s.s.	357,2	357,57	750)
				743)
34	s.s.	367,2	367,24	662
35	s.s.	376,7	376,90	752
36	m.	385,8	386,57	840
				910)
37	s.s.	395,8	396,23	833)

1) PtJ₃

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.
1	s.s.	16,1
2	s.	17,2
3	st.	18,1
4	s.	19,6
5	s.	25,9
6	s.	30,1
7	s.s.	36,5
8	s.s.	40,6
9	s.s.	47,3
10	s.s.	50,0
11	s.	55,4
12	m.	56,3
13	s.s.	58,6
14	s.st.	73,6
15	m.	78,3
16	s.s.	83,5
17	s.s.	85,4
18	s.s.	90,8
19	s.s.	95,3
20	s.s.	104,0
21	s.s.	117,3
22	s.s.	124,1
23	s.s.	130,2
24	m.	147,4
25	m.	150,8
26	m.	153,9
27	s.s.	187,1
28	s.s.	190,5
29	s.s.	196,3

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.
30	s.s.	202,5
31	s.s.	206,9
32	s.	222,7
33	s.	226,8

j) PtJ_4 , gewonnen durch Fällung aus H_2PtCl_6 -Lösung
mit HJ in der Kälte

Nr.	I	$\sin^2 \gamma \cdot 10^3$ exp.
1.	m.	56,5
2	st.	75,8
3	m.	151,8
4	s.s.	209,4
5	s.s.	228,1

k) PtJ_4 , gewonnen durch Jodierung von Pt mit J_2/KJ -Lösung bei 140°C
 rhombisch; $a = 12,90 \text{ \AA}$; $b = 15,64 \text{ \AA}$; $c = 6,90 \text{ \AA}$.

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
1	m.	9,2	9,72	020
2	s.	14,1	14,29	200
3	m.	16,5	16,72	210
4	s.s.	18,4	18,50	111
5	s.	22,2	22,22	021
6	s.s.	23,9	24,00	220
7	m.	25,8	25,79	121
8	s.	29,0	29,22	211
			36,15	230)
9	s.s.	36,1	36,50	221)
10	m.	37,8	37,94	131
11	s.s.	53,7	53,57	102
12	s.	54,9	54,94	141
13	s.	56,1	56,00	112
14	s.	57,0	57,15	400
15	s.s.	59,4	59,58	410
16	s.st.	64,2	64,29	202
17	s.st.	65,5	65,66	241
18	s.	66,4	66,51	331
19	s.	76,7	76,80	151
			79,01	430)
20	s.	79,1	79,37	421)
21	s.s.	82,3	82,15	302
22	s.	83,5	83,51	341
23	m.	84,7	84,58	312
24	s.s.	86,0	86,15	232
25	s.	91,4	91,51	431
26	s.s.	99,9	99,95	061

Fortsetzung: k) PtJ_4 , gewonnen durch Jodierung von Pt
mit J_2/KJ -Lösung bei 140°C

Nr.	I	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ exp.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ berech.	hkl
27	s.s.	103,7	103,52 104,01	161) 332)
28	m.	105,2	105,38	351
29	s.s.	109,7	109,58	412
30	s.	123,3	123,66	531
31	s.	130,2	130,38	451
32	s.s.	133,1	133,32	270
33	m.	139,5	139,30 140,66	502 541)
34	m.	140,3	141,03 148,65	162) 233)
35	m.	149,0	149,01	522)
36	st.	151,5	151,37 154,37	043 323)
37	m.	155,2	154,94 155,47	143) 080)
38	s.	162,6	162,53 162,95	551) 631)
39	s.s.	165,9	165,66	243
40	s.s.	172,3	172,08 172,61	413) 172)
41	s.	181,3	181,02	612

7.6.3 Einkristallaufnahmen

Die Aufnahmen wurden unter Verwendung von beidseitig beschichtetem Röntgenfilm (Marke Doneo der Fa. ADOX) am KRISTALLOFLEX 2 der Fa. SIEMENS hergestellt.

Die Drehkristall- und Weissenberg-Diagramme wurden mit einer integrierenden Kamera der Fa. NONIUS, Delft (Radius des Filmzylinders = 28,65 mm) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung (Ni-Filter, 35 kV, 20 mA) aufgenommen. Mit Hilfe der Beziehungen

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{e}{2R} \quad \text{und} \quad \sin \mu = \frac{s \cdot \lambda}{a_0}$$

ließen sich aus den Drehkristallaufnahmen die Werte der Gitterkonstanten a_0 bestimmen

(μ = Schichtlinienwinkel, e = Schichtlinienabstand in mm, R = Kameraradius in mm, s = Nummer der Schichtlinie, λ = Wellenlänge in Å).

In der folgenden Tabelle (Seite 112) ist je eine Drehkristallaufnahme des Platin(IV)-jodids und des vorn beschriebenen niederen Platinbromids ausgewertet.

Tabelle 15: Auswertung der Drehkristallaufnahmen

a) Platin(IV)-jodid

s	e	tg μ	sin μ	a _{rhombisch}
1	6,9	0,1204	0,1196	12,89
2	14,2	0,2478	0,2405	12,82
3	22,1	0,3857	0,3598	12,86
4	31,4	0,5480	0,4805	12,83
5	43,0	0,7504	0,6003	12,84

Der Wert für a_{rhombisch} beträgt demnach 12,8 Å.

b) niederes Platinbromid

s	e	tg μ	sin μ	c _{hexagonal}
1	9,8	0,1710	0,1687	9,14
2	20,5	0,3578	0,3369	9,15
3	33,9	0,5916	0,5092	9,08
4	53,5	0,9337	0,6825	9,04

Der Wert für c_{hexagonal} beträgt demnach 9,1 Å.

Die Weissenberg-Aufnahmen wurden nach der Äquinclinationstechnik⁶²⁾ aufgenommen und nach der graphischen Methode von BUEGER⁶²⁾ indiziert.

Die Precession-Aufnahmen wurden unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung (Zr-Filter, 50 kV, 15 mA) in einer Kamera der Fa. NONIUS, Delft angefertigt.

Die Bestimmung der relativen Reflexintensitäten aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen erfolgte durch ver-

gleichende visuelle Abschätzung von Filmen abgestufter Belichtungszeiten.

7.6.4 Strukturfaktorentabellen

a) γ - PdBr_2

hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o
020	- 21	- 25	0010	- 17	- 25
040	5	12	0210	42	42
011	- 121	- 119	0111	11	12
031	2	0	0311	- 53	- 50
051	- 26	- 25	0012	- 7	0
002	- 73	- 78	0212	- 41	- 41
022	62	71	0113	- 23	- 29
042	- 31	- 34	0014	- 44	- 38
013	28	26	0214	14	15
033	- 87	- 79	0115	36	29
004	- 36	- 36	0016	39	30
024	- 88	- 86			
044	50	46			
015	- 37	- 40	120	- 71	- 64
035	66	62	140	- 28	- 32
006	- 85	- 83	111	- 38	- 31
026	40	37	122	- 29	- 29
046	- 20	- 19	142	- 12	- 8
017	88	90	113	- 80	- 82
037	7	0	124	56	50
008	120	119	144	23	27
028	- 16	- 15	115	17	18
048	5	11	126	30	29
019	- 56	- 56	146	13	9
039	13	13	117	58	56

Fortsetzung: a) γ - PdBr₂

hkl	F _c	F _o	hkl	F _c	F _o
128	- 35	- 29	220	- 78	- 74
148	- 16	- 18	240	40	38
119	- 4	0	211	- 61	- 62
1210	- 24	- 25	231	40	39
1111	- 36	- 35	222	28	26
1212	18	15	242	- 10	- 15
1113	- 2	- 7	213	104	96
1214	16	16	233	13	7
1115	19	16	224	- 25	- 20
11 $\bar{1}$	85	88	244	10	17
13 $\bar{1}$	- 4	0	215	- 47	- 47
15 $\bar{1}$	- 18	- 14	235	33	31
12 $\bar{2}$	18	15	226	56	48
14 $\bar{2}$	7	0	246	- 31	- 29
11 $\bar{3}$	49	57	217	11	13
12 $\bar{4}$	66	59	237	- 60	- 58
14 $\bar{4}$	27	28	228	- 41	- 37
11 $\bar{5}$	- 61	- 69	248	23	16
12 $\bar{6}$	- 5	0	219	- 39	- 40
14 $\bar{6}$	- 2	0	239	14	15
11 $\bar{7}$	- 43	- 54	2210	11	12
12 $\bar{8}$	- 49	- 43	2111	43	42
14 $\bar{8}$	- 21	- 21	2212	- 15	- 11
11 $\bar{9}$	34	40	2113	- 14	- 10
12 $\bar{10}$	- 4	0	21 $\bar{1}$	16	16
111 $\bar{1}$	32	38	23 $\bar{1}$	- 87	- 87
12 $\bar{12}$	30	30	20 $\bar{2}$	- 13	- 14
111 $\bar{3}$	- 16	- 20	22 $\bar{2}$	70	68
12 $\bar{14}$	6	6	24 $\bar{2}$	- 35	- 34
111 $\bar{5}$	- 20	- 20	21 $\bar{3}$	- 77	- 85

Fortsetzung: a) γ - PdBr₂

hkl	F _c	F _o
23 $\bar{3}$	23	23
20 $\bar{4}$	155	152
22 $\bar{4}$	- 21	- 21
24 $\bar{4}$	7	10
21 $\bar{5}$	99	108
23 $\bar{5}$	10	7
20 $\bar{6}$	- 92	- 99
22 $\bar{6}$	32	29
24 $\bar{6}$	- 14	- 17
21 $\bar{7}$	- 34	- 36
23 $\bar{7}$	45	39
20 $\bar{8}$	- 17	- 21
22 $\bar{8}$	- 58	- 63
24 $\bar{8}$	32	28
21 $\bar{9}$	14	17
23 $\bar{9}$	- 54	- 47
20 $\bar{10}$	- 25	- 30
22 $\bar{10}$	34	40
21 $\bar{11}$	- 45	- 52
23 $\bar{11}$	5	8
20 $\bar{12}$	70	74
22 $\bar{12}$	- 9	- 12
21 $\bar{13}$	38	41
20 $\bar{14}$	- 25	- 26
22 $\bar{14}$	17	14
200	- 14	- 9
400	65	65
600	43	51
202	- 136	- 127
402	18	20

hkl	F _c	F _o
602	- 56	- 64
204	116	114
404	34	33
604	6	0
206	7	8
406	- 76	- 68
606	1	0
208	9	9
408	22	19
608	28	34
2010	- 64	- 61
4010	6	0
2012	33	25
4012	19	16
40 $\bar{2}$	- 115	- 114
60 $\bar{2}$	9	14
80 $\bar{2}$	- 26	- 34
40 $\bar{4}$	20	14
60 $\bar{4}$	19	24
80 $\bar{4}$	31	40
40 $\bar{6}$	11	9
60 $\bar{6}$	- 63	- 65
40 $\bar{8}$	64	56
60 $\bar{8}$	26	29
401 $\bar{0}$	- 62	- 53
601 $\bar{0}$	7	0
401 $\bar{2}$	2	0
601 $\bar{2}$	18	15
401 $\bar{4}$	- 2	0

Fortsetzung: a) γ -PdBr₂

hkl	F _c	F _o	hkl	F _c	F _o
311	- 17	- 18	413	- 62	- 56
411	- 27	- 29	513	- 31	- 38
511	35	43	613	- 11	- 14
611	- 49	- 53	713	27	34
711	- 25	- 32	813	- 31	- 34
313	59	49	315	64	64
413	17	22	415	13	13
513	- 22	- 30	515	- 35	- 37
613	31	37	615	42	48
315	22	19	715	7	0
415	- 55	- 57	815	19	21
515	- 30	- 37	317	5	0
615	- 7	- 8	417	- 33	- 35
715	19	22	517	22	22
317	- 39	- 30	617	- 43	- 46
417	46	41	717	- 24	- 27
517	11	13	319	- 45	- 45
617	18	26	419	59	62
319	- 19	- 14	519	31	26
419	- 11	- 10	619	13	10
519	22	29	719	- 9	- 6
3111	21	18	3117	- 9	- 6
4111	12	11	4117	- 30	- 30
3113	14	13	5117	- 11	- 10
317	- 71	- 62	6117	- 11	- 11
417	80	78	7117	17	16
517	31	38	3113	27	30
617	22	30	4113	7	0
717	- 2	0	5113	- 22	- 18
817	15	19	6113	27	21
313	6	0			

Fortsetzung: a) β - PdBr_2

hkl	F_c	F_o	hkl	F_c	F_o
320	32	26	624	- 29	- 35
420	- 32	- 35	724	13	14
520	3	0	326	34	37
620	- 19	- 26	426	54	50
720	- 15	- 18	526	- 36	- 30
322	48	40	626	10	11
422	58	51	726	20	22
522	- 36	- 35	328	34	40
622	11	10	428	- 20	- 28
722	14	12	528	- 8	0
324	- 19	- 11	628	- 21	- 22
424	- 34	- 33	728	- 8	- 10
524	- 8	- 11	3210	- 19	- 28
624	- 27	- 29	4210	14	14
326	- 39	- 30	5210	26	19
426	11	8	6210	31	29
526	26	26	3212	- 25	- 35
626	26	26	4212	- 30	- 32
328	8	0			
428	- 24	- 22			
528	9	11			
3210	26	22			
4210	29	26			
322	- 46	- 35			
422	16	18			
522	40	37			
622	41	40			
722	- 19	- 18			
324	- 38	- 35			
424	- 47	- 40			
524	3	0			

b) PtJ₄

hkl	F _C	F _O	hkl	F _C	F _O
020	- 119	- 115	0123	268	292
040	- 18	- 17	0143	- 100	- 126
060	55	54	0163	- 28	- 18
080	- 414	- 442	004	13	11
0100	126	140	024	97	90
0120	33	34	044	- 20	- 24
0140	- 11	- 15	064	- 94	- 77
0160	238	275	084	- 8	0
0180	- 104	- 125	0104	- 65	- 62
021	69	69	0124	42	51
041	26	22	0144	64	65
061	55	35	025	8	0
081	- 35	- 34	045	- 8	0
0101	- 46	- 53	065	8	0
0121	- 11	- 10	085	- 13	0
0141	- 28	- 42	0105	- 3	0
0161	41	42	006	- 238	- 255
002	- 15	- 13	026	50	59
022	- 24	- 19	046	7	0
042	15	11	066	- 20	- 18
062	19	10	086	203	144
082	9	12	0106	- 67	- 69
0102	15	9	027	- 107	- 95
0122	- 29	- 20	047	6	0
0142	- 7	0	067	- 90	- 72
0162	- 2	0	087	28	9
023	68	66	0107	93	79
043	- 399	- 425			
063	103	102			
083	23	13	111	- 21	- 26
0103	- 21	- 14	121	- 84	- 92

Fortsetzung: b) PtJ₄

hkl	F _c	F _o	hkl	F _c	F _o
131	92	84	1162	- 16	- 9
141	- 64	- 60	1172	- 25	- 43
151	- 91	- 74	113	23	26
161	- 51	- 42	123	- 4	0
171	20	24	133	- 53	- 57
181	8	17	143	- 65	- 66
191	14	15	153	49	49
1101	74	82	163	2	0
1111	- 57	- 64	173	- 18	- 15
1121	35	40	183	7	0
1131	61	81	193	- 20	- 12
1141	18	23	1103	7	13
1151	- 14	- 16	1113	38	39
1161	- 9	- 18	1123	44	52
1171	- 8	0	1133	- 33	- 40
1181	- 53	- 73	1143	- 6	0
102	- 47	- 63	1153	11	14
112	- 47	- 67	1163	- 9	- 12
122	- 50	- 58	1173	14	14
132	14	7	104	- 56	- 62
142	3	0	114	- 100	- 104
152	7	0	124	- 53	- 63
162	60	57	134	21	24
172	- 36	- 29	144	3	6
182	32	21	154	21	23
192	39	42	164	65	63
1102	23	29	174	- 82	- 67
1112	- 15	- 18	184	44	31
1122	- 5	- 13	194	84	58
1132	0	0	1104	29	16
1142	- 48	- 60	1114	- 16	- 13
1152	20	26	1124	- 7	- 9

Fortsetzung: b) PtJ₄

hkl	F _C	F _O	hkl	F _C	F _O
1134	- 16	- 13	137	- 69	- 44
1144	- 56	- 72	147	35	18
1154	52	66	157	70	46
1164	- 25	- 28	167	18	0
115	6	0	177	- 12	0
125	22	21	187	- 2	0
135	- 6	0	197	- 15	- 10
145	10	0			
155	7	9			
165	13	0	210	147	178
175	- 12	0	220	44	39
185	1	0	230	- 39	- 47
195	2	0	240	- 16	- 15
1105	- 24	- 19	250	- 42	- 48
1115	3	0	260	- 24	- 25
1125	- 6	0	270	114	147
1135	- 6	- 16	280	57	72
106	- 85	- 80	290	-113	- 140
116	63	57	2100	- 38	- 50
126	- 1	0	2110	25	34
136	- 25	- 19	2120	31	36
146	5	0	2130	34	37
156	- 26	- 23	2140	3	0
166	8	0	2150	- 71	- 91
176	57	35	2160	- 38	- 48
186	72	49	2170	76	83
196	- 53	- 33	2180	28	41
1106	- 7	- 8	211	- 58	- 52
1116	19	25	221	- 22	- 19
1126	- 12	- 15	231	- 7	0
117	15	13	241	258	267
127	31	22	251	21	0

Fortsetzung: b) PtJ₄

hkl	F _c	F _o	hkl	F _c	F _o
261	- 48	- 41	213	- 30	- 30
271	55	56	223	- 44	- 38
281	- 24	- 31	233	107	100
291	33	32	243	60	50
2101	- 1	0	253	- 107	- 84
2111	- 8	0	263	- 47	- 39
2121	- 166	- 199	273	22	22
2131	- 22	- 19	283	24	17
2141	53	60	293	29	25
2151	- 37	- 42	2103	23	18
2161	30	36	2113	- 75	- 79
2171	- 12	0	2123	- 45	- 50
2181	8	0	2133	81	85
202	- 276	- 330	2143	36	49
212	- 39	- 33	2153	- 15	- 21
222	4	0	2163	- 32	- 36
232	- 59	- 47	2173	- 25	- 26
242	18	20	204	168	194
252	- 46	- 34	214	- 17	- 15
262	25	0	224	- 42	- 37
272	- 15	0	234	46	38
282	213	201	244	- 7	0
292	42	39	254	37	23
2102	- 31	- 34	264	23	21
2112	45	54	274	- 25	- 17
2122	- 36	- 46	284	- 140	- 104
2132	22	23	294	7	0
2142	- 30	- 36	2104	51	46
2152	- 2	0	2114	- 39	- 38
2162	- 132	- 154	2124	15	13
2172	- 34	- 29	2134	- 20	0
2182	41	42	2144	- 8	0

Fortsetzung: b) PtJ₄

hkl	F _c	F _o
2154	25	31
2164	92	106
215	- 42	- 37
225	40	30
235	- 27	- 25
245	172	140
255	40	29
265	11	0
275	42	30
285	- 26	- 23
295	29	0
2105	- 51	- 30
2115	8	0
2125	- 127	- 142
2135	- 39	- 36
2145	15	15
2155	- 31	- 33
206	50	47
216	- 64	- 63
226	- 58	- 50
236	7	0
246	11	0
256	11	0
266	50	27
276	- 53	- 49
286	- 45	- 29
296	60	56
2106	49	48
2116	- 5	0
2126	- 26	- 25
217	32	18
227	25	26
237	- 37	- 25

hkl	F _c	F _o
247	- 76	- 56
257	31	17
267	34	24
277	- 32	0
208	98	77
311	14	9
321	- 12	- 10
331	- 134	- 142
341	170	145
351	139	118
361	- 32	- 25
371	- 21	- 17
381	- 4	0
391	- 4	0
3101	- 8	0
3111	86	86
3121	- 116	- 112
3131	- 106	- 119
3141	38	38
3151	21	17
3161	5	0
3171	- 1	0
302	114	129
312	180	196
322	- 15	- 15
332	- 42	- 42
342	2	0
352	- 32	- 26
362	- 4	0
372	143	127
382	- 91	- 81

Fortsetzung: b) PtJ₄

hkl	F _c	F _o	hkl	F _c	F _o
392	- 151	- 167	364	11	8
3102	27	21	374	56	52
3112	38	38	384	- 147	- 162
3122	- 4	0	394	- 71	- 71
3132	19	18	3104	41	36
3142	15	13	3114	7	0
3152	- 92	- 97	3124	9	12
3162	60	61	3134	- 11	- 8
3172	110	123	3144	4	0
3182	- 29	- 29	3154	- 32	- 32
313	- 16	- 17	3164	103	110
323	46	52	315	- 48	- 50
333	- 11	0	325	9	0
343	- 10	0	335	149	168
353	14	0	345	- 39	- 38
363	37	35	355	- 151	- 169
373	19	15	365	19	18
383	- 4	0	375	49	49
393	8	0	385	- 10	0
3103	- 41	- 38	395	36	36
3113	6	0	3105	2	0
3123	9	0	3115	- 116	- 120
3133	- 13	0	3125	30	32
3143	- 23	- 21	3135	124	137
3153	- 16	- 11	3145	- 22	- 21
3163	6	0	3155	- 42	- 50
304	172	192	306	- 12	0
314	74	78	316	13	0
324	- 30	- 31	326	56	52
334	0	0	336	27	18
344	- 4	0	346	- 3	0
354	8	8	356	20	9
			366	- 59	- 62

Fortsetzung: b) PtJ₄

hkl	F _c	F _o	hkl	F _c	F _o
376	7	0	830	57	41
386	11	0	1030	8	0
396	- 16	- 31	440	- 25	- 23
3106	- 42	- 35	640	7	0
317	7	0	840	12	0
327	23	24	1040	16	0
337	26	23	450	178	175
347	- 126	- 115	650	12	0
357	- 31	- 22	850	51	30
367	35	29	1050	- 17	0
308	- 3	0	460	- 146	- 143
318	- 115	- 111	660	149	147
328	21	9	860	- 5	0
338	46	48	470	81	64
348	- 7	0	670	- 40	0
358	41	35	870	383	388
			480	- 207	- 212
400	285	288	680	- 48	- 49
600	55	72	880	70	62
800	- 86	- 81	490	- 184	- 179
1000	- 331	- 331	690	30	30
410	185	189	890	- 478	- 489
610	- 43	- 36	4100	- 36	- 29
810	527	531	6100	96	106
1010	- 148	- 153	8100	- 13	0
420	113	115	4110	- 155	- 159
620	- 149	- 145	6110	- 66	- 62
820	9	0	4120	47	62
1020	115	128	6120	- 14	0
430	220	223	4130	- 85	- 85
630	59	52			

Fortsetzung: b) PtJ₄

hkl	F _c	F _o
200	- 147	- 144
402	- 66	- 59
502	- 451	- 446
602	- 23	- 24
702	144	165
802	164	147
902	41	38
1002	162	152
1102	- 224	- 237
404	177	180
504	- 198	- 205
604	- 101	- 105
704	262	262
804	- 106	- 96
904	115	114
406	- 119	- 113
506	- 102	- 90

7.6.5 Aufstellung der Rechenprogramme

Für die Rechenanlage "ZUSE Z 23" des Mathematischen Instituts der Universität Erlangen-Nürnberg standen folgende Programme zur Verfügung:

1. Grundprogramm im Freiburger Code,
2. Die Alcor-Kurzform "Alcorette",
3. Ausgleichsrechnung zur Bestimmung von Gitterkonstanten,
4. $\sin^2 \psi$ -Berechnung,
5. Intensitätsumrechnung von Weissenberg-Aufnahmen,
6. Strukturfaktorenrechnung mit F_c/F_o -Angleichung für Zonen,
7. Differentialsynthese mit F_c/F_o -Berechnung für Zonen,
8. Programm zur Einführung eines Konvergenzfaktors,
9. Programm zur Berechnung von zweidimensionalen Fourier-Synthesen,
10. Programm zur Berechnung der Fourier-Koeffizienten für zweidimensionale Schnitte des dreidimensionalen Raumes,
11. Berechnung von Elektronendichten an Punkten innerhalb der Elementarzelle für die Raumgruppe Pbca,
12. Berechnung interatomarer Abstände,
13. Berechnung von Bindungswinkeln,
14. Intensitätsumrechnung von Precession-Aufnahmen,
15. F_c -Berechnung für beliebige (hkl),
16. Allgemeine Intensitätsrechnung,
17. Intensitätsumrechnung von Guinier-Aufnahmen.

Programmautoren:

1. - 2. Fa. ZUSE KG, Bad Hersfeld,
3. - 9. Prof. Dr. H. G. v. SCHNERING, Universität
Münster,
10. - 14. Dr. G. THIELE, Erlangen,
15. - 17. Dr. H. K. BREITBACH, Erlangen.

Den Herren des Mathematischen Instituts, Erlangen,
danke ich für die Bereitstellung von Rechenzeit und
für ihre Unterstützung.

Herrn. Prof. Dr. H. G. v. SCHNERING, Herrn Dr. G. THIELE
und Herrn Dr. H. K. BREITBACH bin ich für die Überlassung
der Rechenprogramme zu Dank verpflichtet.

8. Literaturverzeichnis

- 1) K. BRODERSEN, G. THIELE und H. G. v. SCHNERING,
Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1965).
- 2) S. F. A. KETTLE,
Nature (London) 209, 1021 (1966).
- 3) K. BRODERSEN, G. THIELE und H. GAEDCKE,
Z. anorg. allg. Chem. 348, 162 (1966).
- 4) G. THIELE, K. BRODERSEN, E. KRUSE und B. HOLLE,
Naturwissenschaften 23, 615 (1967).
- 5) G. THIELE, K. BRODERSEN, E. KRUSE und B. HOLLE,
Chem. Ber. 101, 2771 (1968).
- 6) A. F. WELLS,
Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr., Abt. A,
100, 189 (1938).
- 7) M. A. ORANSKAYA und N. A. MIKHAILOVA,
Russ. J. inorg. Chem. 5, 5 (1960).
- 8) H. SCHÄFER, U. WIESE, K. RINKE und K. BRENDDEL,
Angew. Chem. 79, 244 (1967).
- 9) W. E. BELL, U. MERTEN und M. TAGAMI,
J. physic. Chem. 65, 510 (1961).
- 10) J. R. SOULEN und W. H. CHAPPEL,
J. physic. Chem. 69, 3669 (1965).
- 11) G. THIELE,
Dissertation RWTH Aachen, 1964.
- 12) Ya. I. IVASHENTSEV und R. I. TIMONOVA,
Russ. J. inorg. Chem. 12, 308 (1967).

- 13) H. SCHÄFER und H. G. SCHNERING,
Angew. Chem. 76, 833 (1964).
- 14) E. KRUSE,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1967.
- 15) H. SCHÄFER,
"Chemische Transportreaktionen", Verlag Chemie,
Weinheim 1962.
- 16) P. A. v. BONSDORFF,
Svenska Akad. Handl. 1830, 132.
- 17) W. JANDER,
Z. anorg. allg. Chem. 199, 319 (1931).
- 18) E. F. SMITH und D. L. WALLACE,
J. Amer. chem. Soc. 16, 465 (1894).
- 19) L. LASSAIGNE,
J. Chim. méd. (2) 1, 59 (1835).
- 20) J. THOMSEN,
J. prakt. Chem. (2) 15, 456 (1877).
- 21) F. GRAMP,
Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1723 (1874).
- 22) H. GAEDCKE,
Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1966.
- 23) G. BECK,
Z. anorg. allg. Chem. 206, 421 (1932).
- 24) R. B. JANES,
J. Amer. chem. Soc. 57, 472 (1935).
- 25) H. ROSE und R. FINKENER,
Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl.,
Bd. 1, Leipzig 1867, S. 738.

- 26) A. RABENAU und H. RAU,
Z. physik. Chem. neue Folge 53, (1-6) 155 (1967).
- 27) H. RAU und A. RABENAU,
Solid State Commun. 5, 331 (1967).
- 28) H. RAU und A. RABENAU,
Mater. Res. Bul. 2, 609 (1967).
- 29) "Hydrothermalsynthesen in stark sauren Medien
als Methode in der präp. anorg. Chemie",
Nachr. Chem. Techn. 15, 1967, Nr. 16.
- 30) R. MATTES,
Z. anorg. allg. Chem. 359, 1968 (im Druck).
- 31) W. PULLINGER,
J. chem. Soc. (London) 59, 602 (1891).
- 32) V. MEYER und H. ZÜBLIN,
Ber. dtsh. chem. Ges. 13, 404 (1880).
- 33) W. HALBERSTADT,
Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2963 (1884).
- 34) A. GUTBIER, F. HEINRICH und M. BLUMER,
Z. anorg. allg. Chem. 81, 382 (1913).
- 35) H. TOPSOE,
Overs. Danske Selsk. Forh. 1868, 125.
- 36) W. MANCHOT und G. LEHMANN,
Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1223 (1930).
- 37) L. WÖHLER und F. MÜLLER,
Z. anorg. allg. Chem. 149, 380 (1925).
- 38) R. KLEMENT,
Z. anorg. allg. Chem. 164, 199 (1927).

- 39) S. S. BATZANOV und Je. D. RUTSCHKIN,
J. anorg. Chem. (Moskau) 10, 2602 (1965).
- 40) G. R. ARGUE und J. J. BANEWICZ,
J. inorg. nuclear Chem. 25, 923 (1963).
- 41) S. A. SCHTSCHUKAREV, T. A. TOLMATSCHEVA und
G. M. SLAWUTZKAYA,
J. anorg. Chem. (Moskau) 9, 2501 (1964).
- 42) L. RAMBERG,
Z. anorg. allg. Chem. 83, 36 (1913).
- 43) L. LASSAIGNE,
J. Chim. méd. 8, 708 (1832).
- 44) H. TOPSOE,
Overs. Danske Selsk. Forh. 1869, 74.
- 45) W. PETERS,
Z. anorg. allg. Chem. 77, 167 (1912).
- 46) R. J. KANE,
J. med. chem. Sci. (Dublin) 3, 212 (1833).
- 47) L. PIGEON,
Ann. Chim. phys. (7) 2, 491 (1894).
- 48) N. BARTLETT und P. R. RAO,
Proc. chem. Soc. (London) 1964, 393.
- 49) A. D. BOOTH,
Trans. Faraday Soc. 42, 444 (1946).
- 50) M. T. FALQUI und M. ROLLIER,
Ann. Chimica (Roma) 48, 1156 (1958).
- 51) R. G. DICKINSON,
J. Amer. chem. Soc. 45, 958 (1923).

- 52) Y. K. SYRKIN und V. I. BELOVA,
Ann. Secteur Platine autres Métaux précieux
25, 153 (1950).
- 53) L. F. DAHL und D. L. WAMPLER,
Acta crystallogr. (Copenhagen) 15, 946 (1962).
- 54) W. ELDER und B. R. PENFOLD,
Chem. Commun. 1965, 308.
- 55) P. WODITSCH,
Private Mitteilung.
- 56) W. E. COOLEY und D. H. BUSCH
in T. Moeller, Inorg. Syntheses Vol. V, Mc Graw-Hill,
New York-Toronto-London 1957, S. 208.
- 57) G. THIELE,
Private Mitteilung.
- 58) M. STEDMAN und D. J. Mc CAULEY,
Chem. and Ind. 5, 1883 (1966).
- 59) H. SCHÄFER und K. D. DOHMANN,
Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 - 32 (1959).
- 60) J. TILLACK,
Z. analyt. Chem. 239 (2), 81 (1968).
- 61) E. KÖNIG,
"Coordination and Organo-Metallic Compounds of the
Transition Group Elements", Mellon Institute,
Pittsburgh, Pa. (USA).
- 62) M. J. BUERGER,
"X-Ray Crystallography", J. Wiley & Sons Inc.,
New York, 1958.

Lebenslauf

Am 29. 10. 1940 wurde ich als erstes Kind des Assistenzarztes Dr. Gottfried Holle und dessen Ehefrau Helga, geb. Köhler, in Leipzig geboren. Dort besuchte ich von 1947 bis 1955 die Volksschule und von 1955 bis Sommer 1959 die Thomas-Oberschule, die ich mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Herbst 1959 begann ich das Studium der Chemie an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität in Greifswald. Zu Beginn des Wintersemesters 1961/62 setzte ich das Studium an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg fort. Im Wintersemester 1962 legte ich die Diplomvorprüfung und am 7. Oktober 1966 das Diplomhauptexamen für Chemiker ab.

Im Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg führte ich in der Zeit von Oktober 1966 bis Juli 1968 als Schüler von Prof. Dr. K. Brodersen und unter Leitung von Dr. G. Thiele vorliegende Doktorarbeit aus.

Seit 3. Juni 1966 bin ich verheiratet.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
